

修 士 学 位 論 文

テルロニウム部位を有する新規 三脚型四座配位子の合成と配位能の検討

指導教授 佐藤 総一 准教授

令和 2 年 1 月 1 0 日 提出

首都大学東京大学院

理学研究科 化学 専攻

学修番号 18845405

氏 名 市村 和貴

内容

第一章 緒言	- 6 -
1-1 序論	- 6 -
1-1-1 有機典型元素化学	- 6 -
1-2 カルコゲノニウム塩	- 8 -
1-2-1 カルコゲン元素	- 8 -
1-2-2 カルコゲン元素の有機化合物	- 9 -
1-2-3 カルコゲノニウム塩	- 10 -
1-2-4 カルコゲノニウム塩の反応性	- 15 -
1-2-5 カルコゲノニウム塩の対アニオン	- 18 -
1-2-6 テルロニウム塩の配位能	- 19 -
1-2-7 金属錯体の配位子の種類	- 20 -
1-2-8 テルロニウム塩の Z 型配位子としての例	- 20 -
1-3 三脚型四座配位子	- 21 -
1-3-1 三脚型四座配位子の特徴	- 21 -
1-3-2 三脚型四座配位子の例	- 21 -
1-4 三脚型四座配位子による遷移金属錯体	- 22 -
1-4-1 遷移金属の配位数と構造	- 22 -
1-4-2 三脚型四座配位子による遷移金属錯体の合成	- 24 -
1-4-3 三脚型四座配位子による遷移金属錯体の構造と性質	- 25 -
1-5 まとめ	- 26 -
1-6 参考文献	- 26 -
第二章 テルロニウム部位を有する三脚型四座配位子の合成	- 28 -
2-1 序論	- 28 -
2-2 <i>o</i> -(Me ₂ N)C ₆ H ₄ 部位を有するテルロニウム塩	- 29 -
2-2-1 <i>o</i> -(Me ₂ N)C ₆ H ₄ 部位を有するテルロニウム塩の合成	- 29 -
2-2-2 テルロニウム塩 56b [{ <i>o</i> -(Me ₂ N)C ₆ H ₄ } ₃ Te][X] の構造	- 31 -
2-3 分子内配位部位としてホスフィンを導入したテルロニウム塩の合成	- 33 -
2-3-1 <i>o</i> -(Ph ₂ P)C ₆ H ₄ 基	- 33 -
2-3-2 <i>o</i> -(Ph ₂ H ₃ BP)C ₆ H ₄ Br 72 の合成	- 35 -
2-3-3 <i>o</i> -(Ph ₂ H ₃ BP)C ₆ H ₄ 基を有するテルロニウム塩の合成	- 35 -
2-3-4 <i>o</i> -(Ph ₂ P)C ₆ H ₄ 基を有するテルロニウム塩の合成	- 36 -

2-3-5 o -(Ph ₂ P)C ₆ H ₄ Br 69 の合成	36 -
2-3-6 テルロニウム塩 68a [$\{o$ -(Ph ₂ P)C ₆ H ₄ } ₃ Te][X]の合成	37 -
2-3-7 テルロニウム塩 68 [$\{o$ -(Ph ₂ P)C ₆ H ₄ } ₃ Te][X]の対アニオン交換	41 -
2-3-8 テルロニウム塩 68 [$\{o$ -(Ph ₂ P)C ₆ H ₄ } ₃ Te][PF ₆] の安定性	41 -
2-3-9 テルロニウム塩 80 [$\{o$ -(Ph ₂ OP)C ₆ H ₄ } ₃ Te][PF ₆]の構造	43 -
2-4 各種テルロニウム塩の DFT 計算	44 -
2-4-1 テルロニウム塩 56 [$\{o$ -(Me ₂ N)C ₆ H ₄ } ₃ Te][PF ₆]の DFT 計算	44 -
2-4-2 テルロニウム塩 68 [$\{o$ -(Ph ₂ P)C ₆ H ₄ } ₃ Te][X]の DFT 計算	46 -
2-4-3 テルロニウム塩 80 [$\{o$ -(Ph ₂ OP)C ₆ H ₄ } ₃ Te][PF ₆]の DFT 計算	48 -
2-5 まとめ	50 -
2-6 実験項	50 -
2-7 参考文献	57 -
第三章 テルロニウム塩の配位能の検討	59 -
3-1 序論	59 -
3-2 テルロニウム—金属錯体の DFT 計算	59 -
3-2-1 目的金属錯体の構造設計	59 -
3-2-2 テルロニウム塩 56 [$\{o$ -(Me ₂ N)C ₆ H ₄ } ₃ Te][PF ₆]を導入した金属錯体 ..	60 -
3-2-3 テルロニウム塩 68a [$\{o$ -(Ph ₂ P)C ₆ H ₄ } ₃ Te][X] を導入した金属錯体 ..	62 -
3-2-4 テルロニウム塩 80 [$\{o$ -(Ph ₂ OP)C ₆ H ₄] ₃ Te][PF ₆]を導入した金属錯体 ..	65 -
3-3 テルロニウム塩と遷移金属との反応	67 -
3-3-1 テルロニウム塩 56b [$\{o$ -(Me ₂ N)C ₆ H ₄] ₃ Te][PF ₆]とイリジウム錯体 82 の反応	67 -
3-3-2 テルロニウム塩 68a [$\{o$ -(Ph ₂ P)C ₆ H ₄] ₃ Te][X]とイリジウム錯体 82 の 反応	68 -
3-3-3 生成物の構造	69 -
3-3-4 テルロニウム塩 68a [$\{o$ -(Ph ₂ P)C ₆ H ₄] ₃ Te][X]と白金錯体 88 の反応 ..	73 -
3-3-5 テルロニウム塩 80 [$\{o$ -(Ph ₂ OP)C ₆ H ₄] ₃ Te][X]と白金錯体 88 の反応....	74 -
3-4 まとめ	75 -
3-5 実験項	75 -
3-6 参考文献	79 -
総括	80 -

謝辭.....- 81 -

第一章 緒言

1-1 序論

1-1-1 有機典型元素化学

有機化学は伝統的に、C, N, O 等の周期表第 2 周期典型元素を主要元素とする化学の学問域である。特に有機化学において最も主要な炭素原子は、C-C 結合の安定性や制限の少なさ、二重結合や三重結合を容易に形成することから非常に多種多様な化合物を生み出してきた。一方、このようにして発展してきた第 2 周期元素の化学を、高周期の典型元素に対して適用できるかどうかは非常に興味深い。高周期典型元素は、これまで合成に用いる試薬の不安定さ、炭素原子との結合エネルギーの弱さなどから取り扱いが難しく、低周期典型元素と比較すると研究が進んでいないのが現状であった。しかし、近年では実験技術の向上からその取り扱いが容易となり、大量合成による様々な化学種の創製が可能となりつつある。低周期典型元素化学を基準にした常識が適用できるかどうかだけではなく、これまでの有機化合物では起こり得ない高周期典型元素特有の様々な性質や現象の発現に注目が集まっている。

第 13 族から第 17 族までの元素の基本的性質をまとめると Table 1-1-1-1 のようになる^[1]。これらからわかるように、第 2 周期と第 3 周期以降の同族元素の間には、単結合長(E-E)、第一イオン化エネルギー、電気陰性度、C-E 結合エネルギーのいずれの性質についても大きな差異がある。また、第 13 族から第 17 族までの元素のうち、電気陰性度 (Pauling の値) が 2.0 以上の元素をヘテロ元素とすると、第 2 周期と第 3 周期の違いは Table 1-1-1-2 のように表わされる^[2]。

Table 1-1-1-1 13～17 族の典型元素の基本的性質

周期 \ 族	13 3B	14 4B	15 5B	16 6B	17 7B
2 [He] 2s2p	0.88 8.31 11 5 B boron 10.81 2.0 372	0.77 11.26 12 6 C carbon 12.01 2.5 368	0.70 14.54 14 7 N nitrogen 14.01 3.0 292	0.66 13.62 16 8 O oxygen 16.00 3.5 351	0.58 17.43 19 9 F fluorine 19.00 4.0 441
3 [Ne] 3s3p	1.25 5.98 13 13 Al aluminum 26.98 1.5 255	1.17 8.16 14 14 Si silicon 28.09 1.8 301	1.10 10.49 15 15 P phosphorus 30.97 2.1 264	1.04 10.37 16 16 S sulfur 32.07 2.5 272	0.99 12.97 17 17 Cl chlorine 35.45 3.0 352
4 [Ar:3d ¹⁰] 4s4p	1.25 6.00 31 31 Ga gallium 69.72 1.6 247	1.22 7.90 32 32 Ge germanium 72.64 1.8 237	1.21 9.82 33 33 As arsenic 74.92 2.0 200	1.17 9.76 34 34 Se selenium 78.96 2.4 245	1.14 11.82 35 35 Br bromine 79.90 2.8 293
5 [Kr:4d ¹⁰] 5s5p	1.50 5.79 49 49 In indium 114.8 1.7 165	1.40 7.35 50 50 Sn tin 118.7 1.8 225	1.41 8.65 51 51 Sb antimony 121.8 1.9 215	1.37 9.01 52 52 Te tellurium 127.6 2.1 351	1.33 10.45 53 53 I iodine 126.9 2.5 441
6 [Xe:4f ¹⁴ 5d ¹⁰] 6s6p	1.55 6.11 81 81 Tl thallium 204.4 1.6 125	1.54 7.42 82 82 Pb lead 207.2 1.8 130	1.52 7.29 83 83 Bi bismuth 209.0 1.9 143	1.53 8.42 84 84 Po polonium (210) 2.0	1.45 9.64 85 85 At astatine (210) 2.2

a	b
f	g
	E
	name
c	h
	d

a : 単結合(E-E)の共有結合半径(Å)
b : 第1イオン化エネルギー(eV)
c : Paulingの電気陰性度
d : 単結合(C-E)の結合エネルギー(kJ/mol)
E : 元素記号
f : 天然存在比が最も高い同位体の質量数
g : 原子番号
h : 原子量

nonmetal
metalloid
metal

Table 1-1-1-2 第2周期ヘテロ元素と高周期ヘテロ元素の比較

	第2周期	第3~6周期			
所有する効果	ヘテロ元素 効果	ヘテロ元素 効果	原子価拡張 効果	σ_{C-X} の効果	σ^*_{C-X} の効果
具体的な効果	立体電子効果 金属イオン との配位	立体電子効果 金属イオン との配位	超原子価 化合物の形成 d 軌道共鳴	HOMO の エネルギー 上昇	LUMO の エネルギー 低下

さらに第3周期以降の有機典型元素化合物には以下の特徴が挙げられる。

- (1) C-C 結合と比較して、同元素間での結合が形成しづらい。
- (2) 不飽和結合が不安定^[3]。
- (3) オクテット則を超えた価電子を有する超原子価化合物が多数安定に存在する。

1-2 カルコゲノニウム塩

1-2-1 カルコゲン元素

周期表第 16 族元素のうち、酸素を除いた元素（硫黄、セレン、テルル、ポロニウム）を、カルコゲン元素と総称する。カルコゲン元素は酸素族元素とも呼ばれることがあるが、酸素とは性質が異なるためカルコゲン元素の中に酸素は含まれない。また、放射性元素であるポロニウムを除外する場合が多いため、実質的には硫黄、セレン、テルルの 3 元素を呼ぶことが多い。カルコゲン元素は高周期になるほど、以下の性質を帯びていくことが知られる。

- ・ 水素化物 H_2X の安定度減少
- ・ 単体の金属性増大
- ・ SeBr_6^{2-} , TeBr_6^{2-} のような陰イオン性錯体をつくる傾向の増大

これら性質の変化の原因は、原子半径の大きさが増大することに起因する。
Table 1-1-1-1 13～17 族の典型元素の基本的性質の通り、原子半径は酸素(0.64 Å)、硫黄(1.04 Å)、セレン(1.18 Å)、テルル(1.37 Å)と大きくなる。もう一つの原因として挙げられるのが、電気陰性度が減少することにある。Pauling の電気陰性度を比較すると、酸素(3.44)、硫黄(2.58)、セレン(2.55)、テルル(2.1)と各元素に大きな差が見られる。

1-2-2 カルコゲン元素の有機化合物

現在、カルコゲン化合物は 1～6 配位の化合物が確認されており、それらは配位数によって命名が区別される。本研究の主題となるテルル元素を例に挙げて紹介する(Figure 1-2-2-1)。

まず、1 配位化合物はテルルカチオン ($[\text{RTe}]^+$) **1** である^[4]。他の金属錯体同様に 1 配位化合物は極めて稀な存在あり、2012 年に菅又らによって初めて報告された。本来は非常に反応活性が高く取り扱いが容易ではないが、Bbt (2,6-bis[bis(trimethylsilyl)-methyl]-4-[tris(trimethylsilyl)methyl]phenyl) といった嵩高い立体保護基の導入によって捕捉することに成功している。2 配位化合物はテルリド (R_2Te) **2** が挙げられる。テルリドは二つの共有結合と二組の非共有電子対を持ち、水分子と同じように折れ曲がりの構造をとる。その結合角 $\angle \text{R}-\text{Te}-\text{R}$ は対応する硫黄やセレンの化合物に比べて狭いという特徴がある。3 配位化合物はテルロニウムカチオン ($[\text{R}_3\text{Te}]^+$) **3** が挙げられる。テルロニウム塩はオキソニウム塩同様、三つの共有結合と一組の非共有結合から成るカチオン部位と、それに対応する対アニオンで構成される。テルル原子上の形式電荷は+1 であり、他の低配位テルル化合物と比較して安定な化学種である。この 2 配位と 3 配位が、テルルが通常取りうる配位数である。4 配位から 6 配位の高配位化合物は、中心テルルが異常原子価をもつ超原子価化合物である。4 配位化合物は、一つ目にテルラン (R_4Te) **4** が挙げられる。テルランは三方両錘形 (TBP 構造) を有し、四つの共有結合と一組の非共有電子対を持つ。価電子は、形式上 10 個存在していることになり、中心のテルル原子を介してアピカル位で 3 中心 4 電子結合を形成している。二つ目にテルラニルジカチオン ($[\text{R}_4\text{Te}]^{2+}$) **5** が挙げられる。テルラニルジカチオン **5** はテルラン **4** から一組の共有電子対を取り除いたものであり、形式上の電荷が+2 となっている化学種である。近年までその研究例は全くなかったが、佐藤らによって炭素配位子を用いたテルラニルジカチオン **5** の構造と性質が解明され、X 線結晶構造解析から擬六配位構造を有していることが明らかにされている^[5]。5 配位化合物にはパーテルロニウムカチオン ($[\text{R}_5\text{Te}]^+$) **6** が挙げられる^[6]。これは箕浦らによって初めて報告された化学種であり、後述のパーテルラン **7** に強力な酸化剤を作用させ、さらに嵩高い対アニオンを続けて導入することで合成された。その構造は X 線結晶構造解析によって解析されており、四角錘構造となっている。6 配位化合物はパーテルラン (R_6Te) **7** が挙げられる。パーテルロニウム塩 **6** に低温下でアルキルリチウム試薬を反応させることで合成できる。パーテルランは 4、5 配位の超原子価化合物と比べて安定であり、6 配位化合物はその構造と安定性から注目がなされている化合物の一つである。

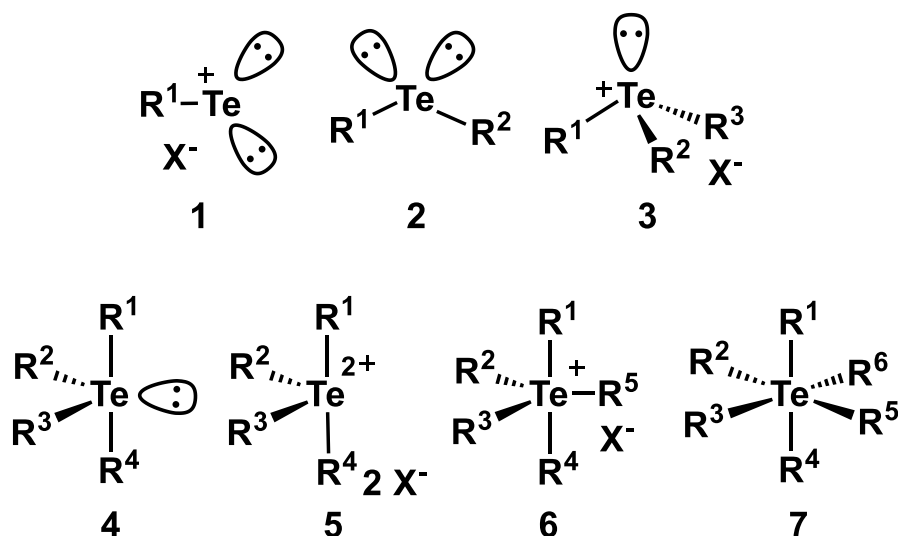


Figure 1-2-2-1 有機テルル化合物の例

硫黄、セレンを中心元素とした化学種に関しても 5 配位化合物を除いて同様の化合物が確認されている。

1-2-3 カルコゲノニウム塩

カルコゲノニウム塩は、原子中心が硫黄、セレン、テルルから成り、その周りに 3 つの結合と一組の非共有電子対で構成されているカチオン状態の部位とカチオンに対応する対アニオンから成る化合物である。前項において先述したテルロニウム塩はこのカルコゲノニウム塩に相当する。示性式はカルコゲン元素を Ch、配位子を R、対アニオンを X とすると

Figure 1-2-3-1 のようになる。カルコゲンのオニウム塩であるためカルコゲノニウム塩 (chalcogenonium salt) と呼ばれ、同族低周期元素の酸素からなるオキシニウム塩の高周期類縁体となる。

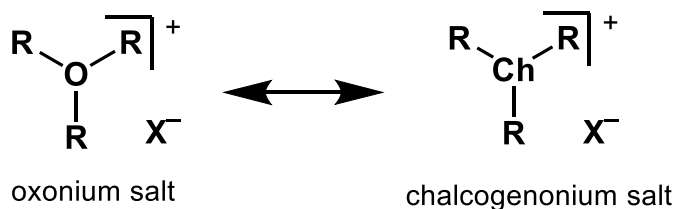


Figure 1-2-3-1 オキシニウム塩とカルコゲノニウム塩の対応関係

報告されている代表的なカルコゲノニウム塩の例を Figure 1-2-3-2 に示す [7][8]。

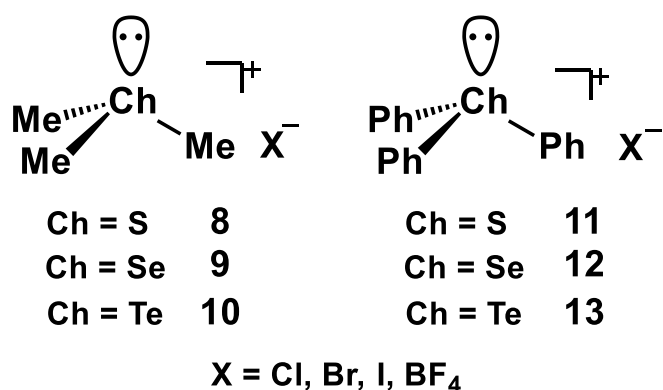
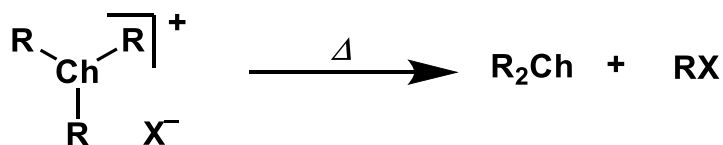


Figure 1-2-3-2 カルコゲノニウム塩の例

カルコゲノニウム塩は、常温で固体状態であり、非極性溶媒に対する溶解性は低い、水には幾らか溶解性を示す。一般に熱的安定性は高いが、分解点まで加熱を行うと熱分解反応が起こり、その多くは Scheme 1-2-3-1 のように還元された化合物が生成することが分かっている。また、対アニオンが大きくなるほど、また高周期元素になるにつれて、カルコゲノニウム塩の安定性および融点は増大する傾向がある^[9]。



Scheme 1-2-3-1 カルコゲノニウム塩の熱分解

カルコゲノニウム塩のカルコゲン原子上の基本的な構造は、一組の非共有電子対と 3 つの共有結合を持つ三角錐構造であり、形式上カルコゲン元素上に+1 の電荷が存在する (Figure 1-2-3-3) ^[10]。また、カルコゲン元素の電気陰性度の傾向から分かるように、通常高周期元素になるにつれてそのカチオン性は増していく。

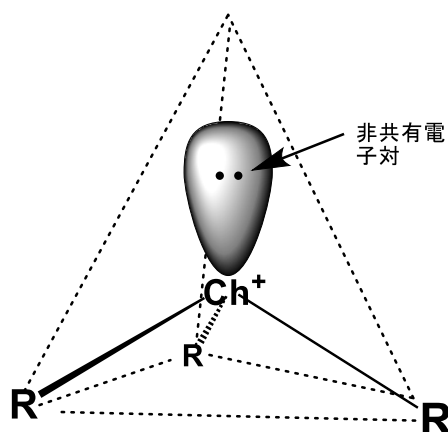
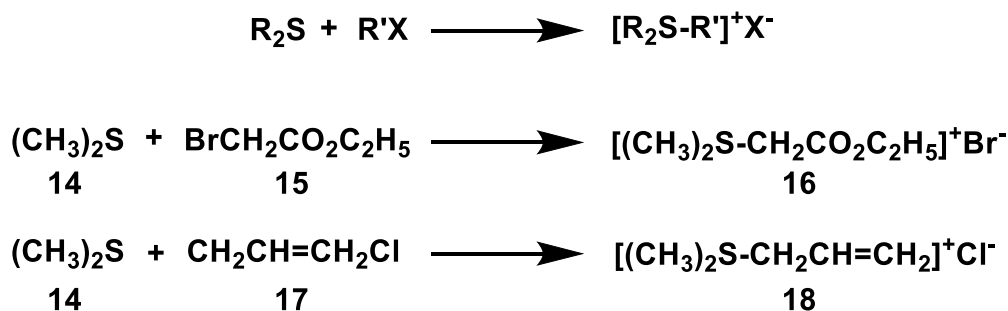


Figure 1-2-3-3 カルコゲノニウム塩の基本構造

続いてカルコゲノニウム塩の合成の例を示す。

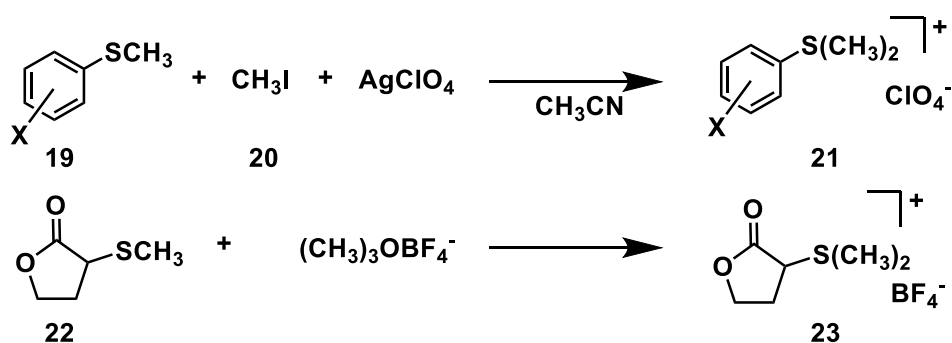
まず、硫黄を中心原子とした有機スルホニウム塩について記述する。最も一般的な直接的トリアルキルスルホニウム塩の合成はジアルキルスルフィド **14** にハロゲン化アルキルを作用させることで合成可能である(Scheme 1-2-3-2)。ジアルキルスルフィド **14** の硫黄は、硫黄自身が所有する非共有電子対の他に、アルキル基から電子供与されるため、電子過剰となり硫黄部位は強い求核能を有する。そのため、特別な触媒なしで穏やかな条件でハロゲン化アルキル **15** と反応をする^[11]。

同様に、不飽和結合を有する脂肪族化合物においてもスルフィドと反応させることでスルホニウム塩が得られる。



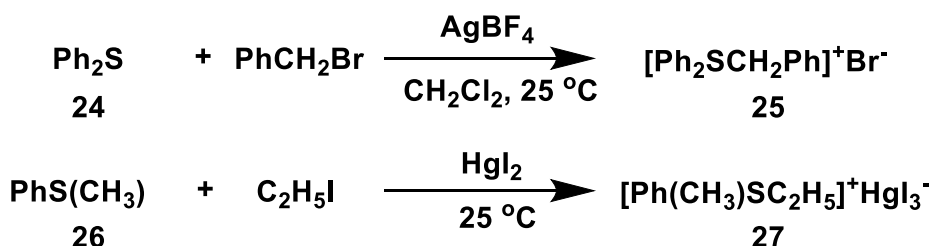
Scheme 1-2-3-2 スルホニウム塩の一般的な製法とその例

また、対アニオンとして求核性の低い ClO_4^- や BF_4^- を用いることにより、副反応を抑えることができ、高い収率でスルホニウム塩を合成できる(Scheme 1-2-3-3)^{[12][13]}。



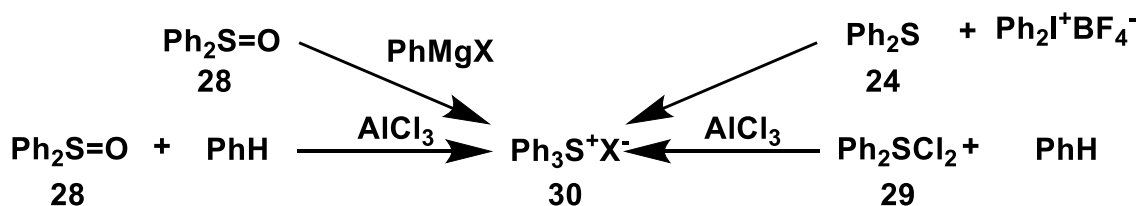
Scheme 1-2-3-3 スルホニウム塩の対アニオン

しかしジアリールスルフィドになると、アリール部位による電子の非局在化により硫黄部位の求核能が減少してしまうために、Scheme 1-2-3-2 のような直接アルキル化は困難となる。しかし、テトラフルオロホウ酸銀やヨウ化水銀を共存させると良い触媒となり、ジアリールスルフィドを出発物質としたアルキルジアリールスルホニウム塩の合成が可能となる^{[14],[15],[16]}。



Scheme 1-2-3-4 アルキルジアリールスルホニウム塩の合成

一方、トリアリールスルホニウム塩については、いくつかの合成法が知られている(Scheme 1-2-3-5)。ジアリールスルホキシドを用いる場合には、調製した対応する Grignard 試薬によってアリール基を導入する手法か、もしくはアリール化合物に塩化アルミニウムを用いて縮合させる手法がある。また、スルフィドを用いる場合はジフェニルヨードニウム塩と作用させることでも得られる。他に、二塩化ジアリールスルフィドを用いる手法では、塩化アルミニウム存在下でアリールと反応させることで目的のトリアリールスルホニウム塩が得られる^{[17],[18],[19],[20]}。

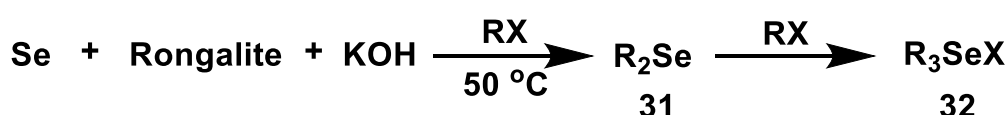


Scheme 1-2-3-5 トリアリールスルホニウム塩の合成

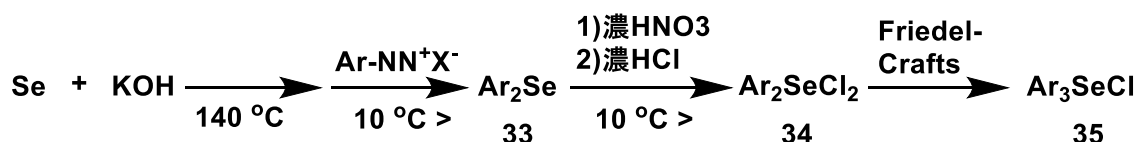
続いて、セレンのオニウム塩であるセレノニウム塩の合成法について記述する。

セレノニウム塩の合成でよく知られているのは、セレン粉末を用いる手法と、二塩化ジフェニルセレニドを用いる手法と、四塩化セレンを用いる 3 つの手法である。

まず、セレン粉末を用いる手法について説明する。一般にセレノニウム塩の原料であるセレン化アルキルは、硫化アルキルと異なり、単にセレン化カリウムとハロゲン化アルキルとを反応させることによって高い収率で合成することができない。そこで、粉末セレンにロンガリット、水酸化カリウムによって高い収率で生成するセレン化アルキル **31** にハロゲン化アルキルを用いることで、トリアルキルセレノニウム塩 **32** を得ることができる(Scheme 1-2-3-6)。一方、アリールの場合にはジアリールセレニドがハロゲン付加物を容易に生成することから、まずセレン化フェニルを調製し、次いで二塩化ジアリールセレニドを調製する。最後にベンゼンとの Friedel-Crafts 反応によって容易にトリアリールセレノニウム塩を合成可能である(Scheme 1-2-3-7)。



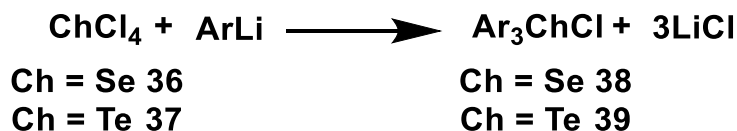
Scheme 1-2-3-6 トリアルキルセレノニウム塩の合成法



Scheme 1-2-3-7 トリアリールセレノニウム塩の合成

最後に、四塩化セレンに対して Grignard 試薬や有機リチウム試薬等の有機金

属試薬を用いる手法がある。Scheme 1-2-3-8 には有機リチウム試薬を使用した例を示す。有機リチウム試薬を用いる手法の方が、一般的に収率が高いと報告されている。また、この反応はテルル元素においても同様に進行する。



Scheme 1-2-3-8 トリアリールセレンonium塩、トリアリールテルロonium塩の合成法

カルコゲノonium塩の構造についてトリフェニルセレンonium塩とトリフェニルテルロonium塩を例に紹介する。これらは両者ともに三角錐構造となる。しかし、結合角には若干の違いがある。対アニオンが同じ NCS^- の化合物で比較してみるとセレンの方がテルルよりもわずかに結合角が大きい^[21]。これは、テルルの方がセレンよりも原子半径が大きく、その分配位子であるフェニル同士の立体反発が緩和されるために、セレンよりも結合角が小さくなっていることが理由の一つである。また、高周期になるほど sp^3 混成になりにくいことから、テルロonium塩はセレンonium塩よりも sp^3 混成の理想角(109.5°)と比べて、より小さな結合角を示す。セレンとテルルの原子半径の違いは Table 1-2-3-1 で確認されるように、炭素－カルコゲン結合長にも表れており、いずれの化合物でもテルルの方が対応する結合長が長くなっている。

Table 1-2-3-2 トリフェニルセレンonium塩 **38** とトリフェニルテルロonium塩 **39** の結合長と結合角

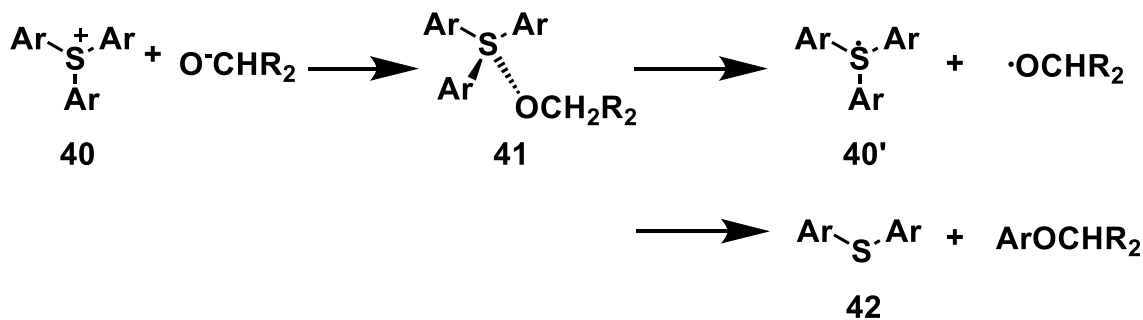
compound	$r(\text{C}-\text{Ch}) (\text{\AA})$	$\text{C}-\text{Ch}-\text{C}(^\circ)$
$\text{Ph}_3\text{Se}(\text{NCS})$	1.92	100.9
$\text{Ph}_3\text{Te}(\text{NCS})$	2.13	97.3

1-2-4 カルコゲノonium塩の反応性

スルホonium塩においてカルコゲノonium塩の反応性を見ていく。

Jerome らによってスルホonium塩に対して塩基性の強い物質を作用させたときの反応が報告されている^[22]。彼らは、塩基としてアルコキシドイオンを用いている。スルホonium塩 **40** とメトキシドを反応させると、いくつかの副生成物を含むもののアリールスルフィド **42** が高い収率で得られてくる。これは、メト

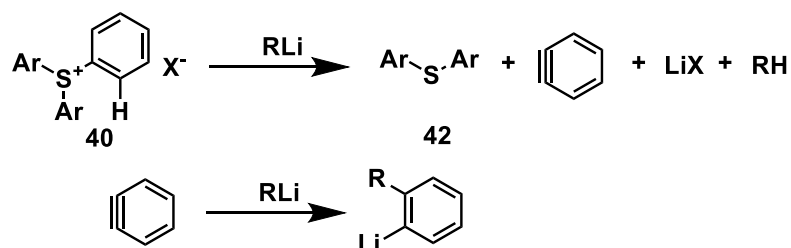
キシドアニオンによるスルホニウム塩への求核攻撃により対アニオンとメトキシドが置換した後に、ラジカル機構で **40'** が生成した後にスルフィドが生成したものと考えられている (Scheme 1-2-4-1)。ハライドが塩素、臭素、ヨウ素であってもその分解生成物の得られる収率はさほど変わらない。



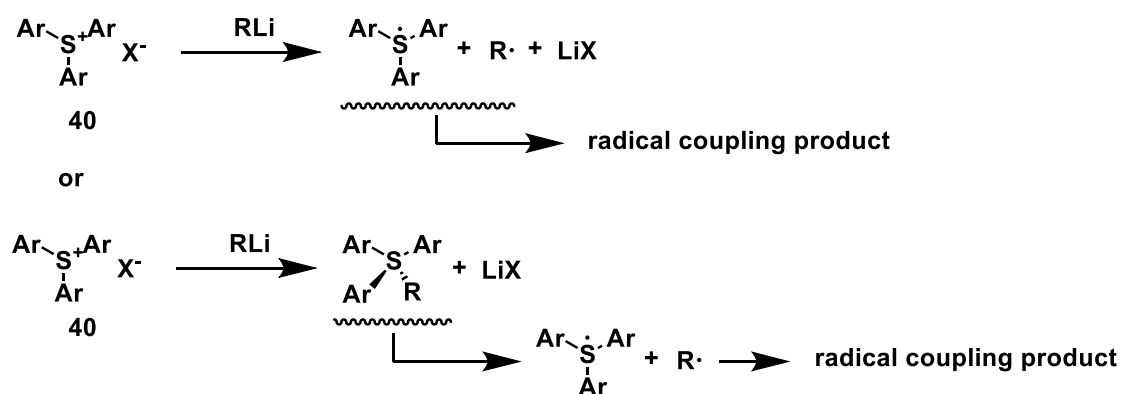
Scheme 1-2-4-1 スルホニウム塩と強塩基アルコキシドアニオンの反応

Ronald らによって、アリアルスルホキシドと有機リチウムとの反応が検討されている^[23]。それによると、ベンザインを経由する機構、ラジカル機構、芳香族求核置換機構によって分解、カップリング反応が起きることが分かっている (Scheme 1-2-4-2)。例えば、トリフェニルスルホニウムフルオロボレートとビニルリチウム($\text{CH}_2=\text{CHLi}$)の反応では 1) のベンザインを経由する機構に従って、ジフェニルスルフィドとリチウム生成物が分解してスチレンが生成する。また、トリフェニルスルホニウムフルオロボレートにスチレンの β 位がリチウム置換されてある *trans*- β -スチレンリチウム(*trans*- $\text{PhCH}=\text{CH-CHLi}$)を作用させると、ジフェニルスルフィドの他に、3%の *cis*-stilbene と 39%の *trans*-stilbene が生成してくる。これは 2) のラジカルを伴う機構で反応が進行するため、立体が保持されていない生成物が得られてくる。また、*S*-フェニルジベンゾチオフェニウムフルオロボレート **43** をビニルリチウム($\text{CH}_2=\text{CHLi}$)と反応すると、ジベンゾチオフェン、スチレン、2-フェニルチオ-2'-ビニルビフェニル、2-ビニルチオ-2'-フェニルビフェニルが生成する (Scheme 1-2-4-3)。これは、3) の芳香族求核置換反応を経由する反応機構で進行するものと考えられ、系中に一旦スルフラン **A**, **B** が生成し、それぞれ生成物が得られてくると考えられている。

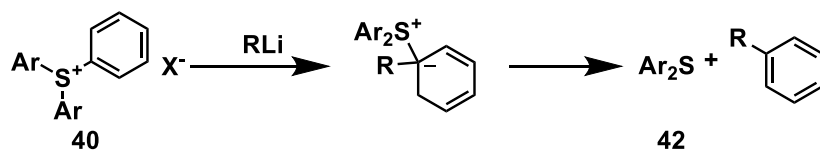
1) Benzyne Mechanism



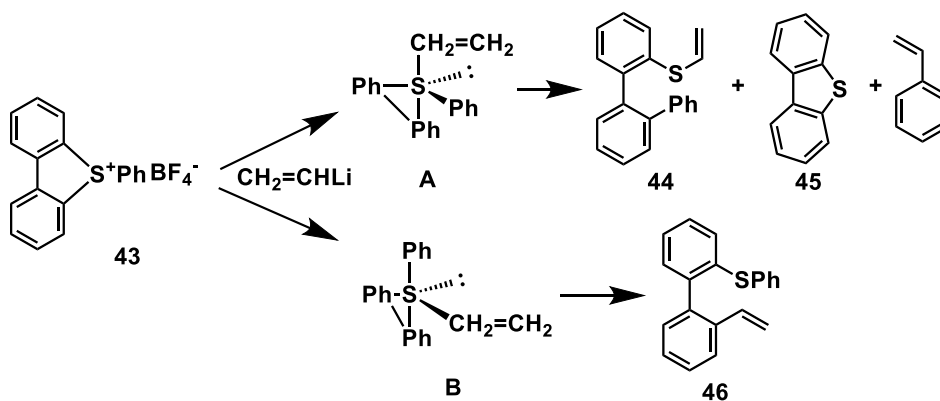
2) Radical Mechanism



3) Nucleophilic Aromatic Substitution Mechanism

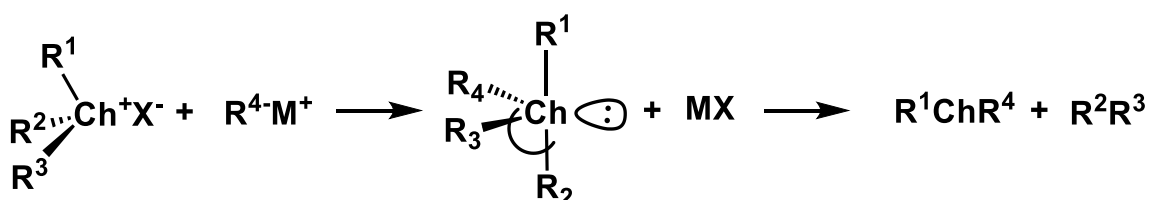


Scheme 1-2-4-2 スルホニウム塩と有機リチウム試薬の反応



Scheme 1-2-4-3 スルホニウム塩とアルキルリチウムの求核反応

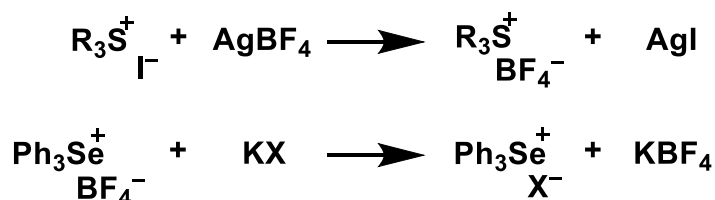
このため、カルコゲノニウム塩の合成過程でもリガンドカップリング生成物が得られる可能性も考えられる^{[24][25][26][27][28][29]}。例えばカルコゲノニウム塩が十分形成されている中で、過剰の有機リチウム試薬が存在するとアニオン性の有機配位子の求核能が強い場合にハロゲンの様なカウンターアニオン性ではなく、残りの 3 つの有機配位子と等価な結合状態、つまり 4 配位カルコゲン化合物であるカルコゲヌラン状態になる可能性がある。すると、生じたカルコゲヌランはリガンドカップリング反応（還元的脱離反応）を起こすことによってカルコゲニドとリガンドカップリング生成物が形成される。一般的にカルコゲノニウム塩は中心原子が高周期であるほど安定であるために分解機構はあまり見られないが、硫黄、セレンテルルいずれの元素でも Scheme 1-2-4-4 のような分解機構がしばしば観測されている^[30]。



Scheme 1-2-4-4 カップリング反応を経由したカルコゲノニウム塩の分解

1-2-5 カルコゲノニウム塩の対アニオン

カルコゲノニウム塩の対アニオンは、容易に交換できることが知られている。例えば対アニオンにテトラフルオロホウ酸アニオンが用いられているカルコゲノニウム塩は、エタノール溶媒中で任意のハロゲン化カリウムと反応させることによって対応するハロゲンを対アニオンに持つ化合物が得られる(Scheme 1-2-5-1)。このような交換反応はカリウム塩の他に銀塩でも見られる。



Scheme 1-2-5-1 カルコゲノニウム塩の対アニオン交換

また、その他にも安定で求核性の低いアニオンとして、ヘキサフルオロリン酸アニオンが挙げられる。こういった嵩高いアニオンはハロゲンアニオンと比べて軟らかいアニオンであるために中心原子に接近しにくい(Figure 1-2-5-1)。これを利用すると、化合物自身の安定性向上だけでなく、結晶性の向上なども期待できる。

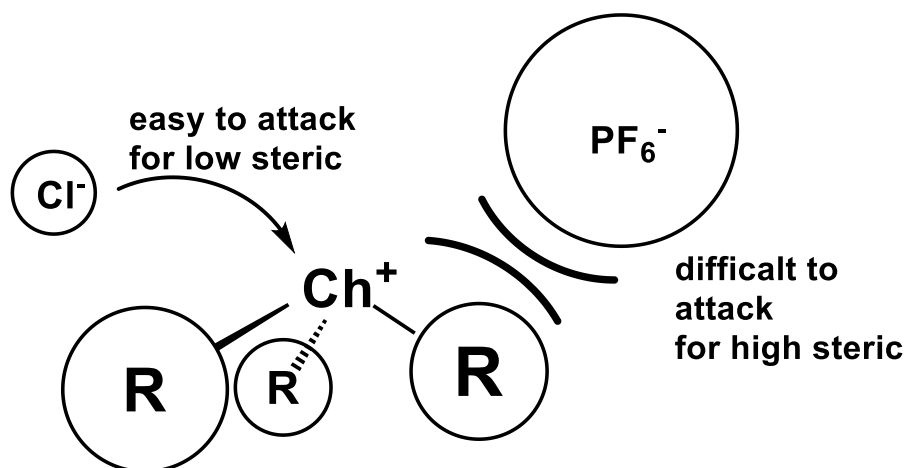
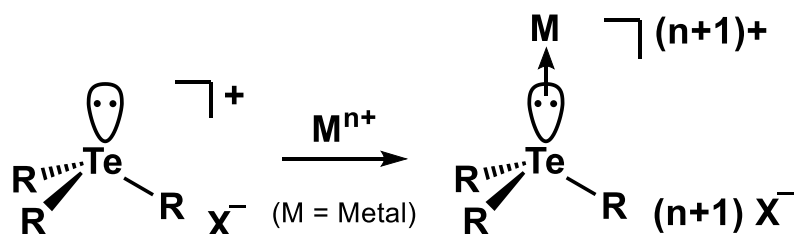


Figure 1-2-5-1 カルコゲノニウム塩に対する対アニオンの求核性の違い

1-2-6 テルロニウム塩の配位能

先述した通り、カルコゲノニウム塩は中心カルコゲン原子上に一組の非共有電子対を有する。また、中心カルコゲン原子は形式上+1の正電荷を有し、実際には電気陰性度の影響から+1以上の正電荷となる。そのため、カルコゲノニウム塩の中でも電気陰性度の高いテルロニウム塩の中心テルル原子が最も大きな正電荷を持つこととなる。このような理由からカルコゲノニウム塩内のカルコゲン原子上の非共有電子対は配位能が低く、後述するL型配位子として金属原子に配位した例は未だ確認されていない(Scheme 1-2-6-1)^[31]。



Scheme 1-2-6-1 カルコゲノニウム塩のカルコゲン原子からの配位結合

1-2-7 金属錯体の配位子の種類

金属錯体の配位子は X 型配位子、L 型配位子、Z 型配位子に大別される^{[32][33]}。金属原子(M)に対して 2 電子を供与することで結合を形成する σ 電子供与性の配位子が L 型配位子とされる。一般的に、 H_2O や PR_3 といった非共有電子対を有するルイス塩基性を示す化合物が L 型配位子として機能する。反対に、金属原子(M)から 2 電子の供与を受けて結合を形成する σ 電子受容性の配位子を Z 型配位子という。 BF_3 や Me_3Al といった空の軌道を有し、ルイス酸性を示す配位子が Z 型配位子として機能する。最後に、金属原子(M)と配位子(L)が 1 電子ずつを共有することで結合を形成する X 型配位子がある。 H 、 Cl 、 CH_3 等の中性で 1 電子供与体となるものが X 型配位子として分類される(Figure 1-2-7-1)。

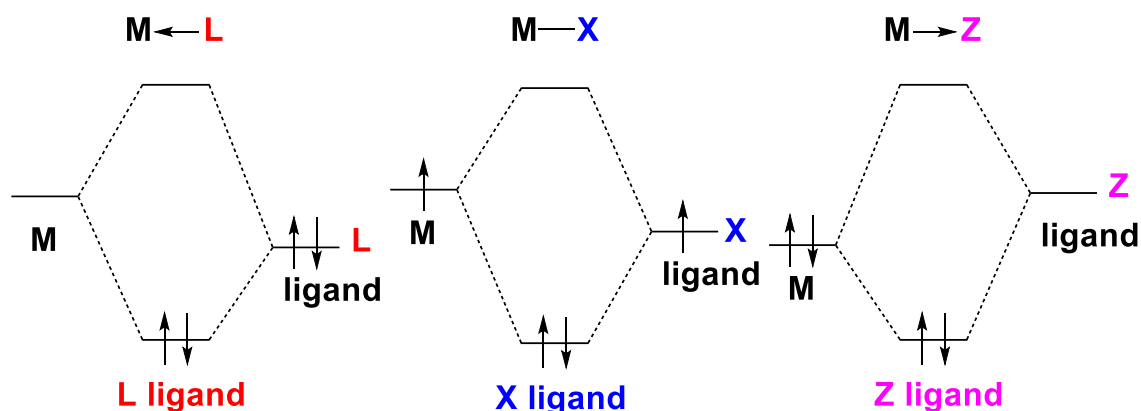


Figure 1-2-7-1 L, X, Z 配位子の例

1-2-8 テルロニウム塩の Z 型配位子としての例

Gabbai によってテルロニウム塩を遷移金属に導入した例がある^[31]。Figure 1-2-7-2 の通りトリス(8-キノリニル)テルロニウム塩 **47** と Na_2PdCl_4 を THF 溶媒下にて反応させたところ Pd 錯体 **48** が得られている。この錯体 **48** は、配位部位である 1 つの窒素原子が Pd 原子に配位し、テルル原子は Pd 原子から配位を受けている構造をとっている。つまり、これはテルロニウム塩が Z 型配位子として遷移金属に対して反応した例であり、電子不足なテルロニウム塩が L 型ではなく Z 型配位子として機能しやすいことを示唆している。

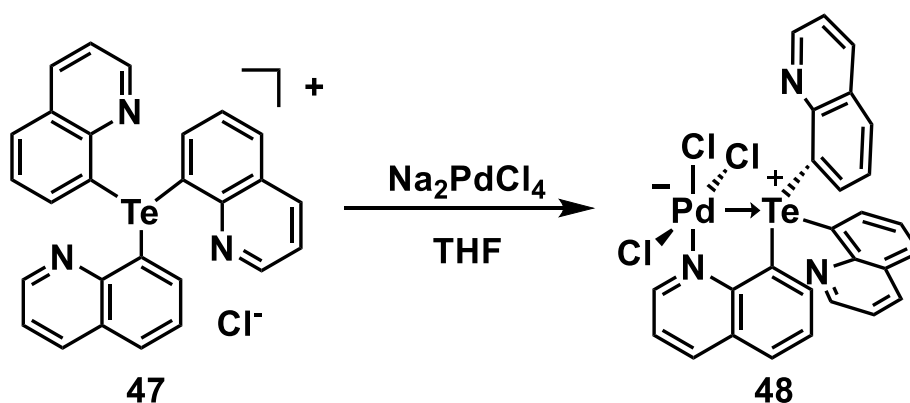


Figure 1-2-7-2 Z型配位子として機能するテルロニウム塩の例

1-3 三脚型四座配位子

1-3-1 三脚型四座配位子の特徴

多座配位子の一つとして、三脚型四座配位子(tripodal tetradentate ligand)が知られる。三脚型四座配位子とは、高い対称性を持ち錯体形成時に三脚の様な形の立体配座をとる四座配位子のことを指す(Figure 1-3-1-1)。一般に、錯体中に形成されるキレート環が多いほど錯体の安定性は高まる。そのため、錯体中に三つのキレート環を形成する三脚型四座配位子が錯体に与える安定度は大きい。また、錯体に生じるキレート環の員数も安定度に影響する。安定化の影響は5員環が最大で、次に6員環、最後に4員環で7員環以上のキレート環は通常見られない[34]。

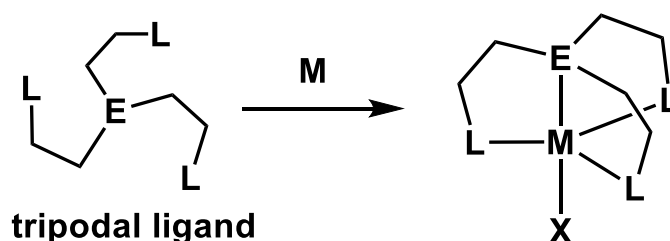


Figure 1-3-1-1 三脚型四座配位子の配位形態

1-3-2 三脚型四座配位子の例

三脚型四座配位子は基本的に一つの中心元素(E)と対称性高く位置する三つの

分子内配位部位(L)で構成される。中心元素に関しては、特別報告例が多い元素種は存在しないが、分子内配位部位として導入される原子としては窒素原子およびリン原子が大多数を占める(Figure 1-3-2-1)。Figure 1-3-2-2 のような硫黄原子を分子内配位部位として導入している三脚型四座配位子の例もあるが、報告数は多くない^[35]。

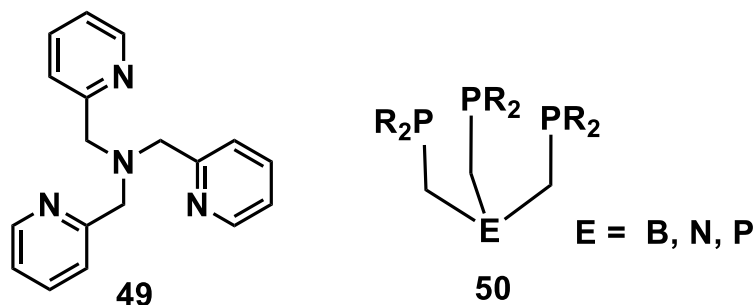


Figure 1-3-2-1 代表的な三脚型四座配位子の例

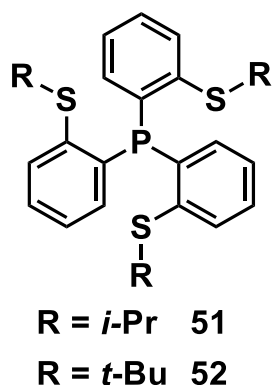



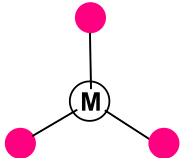

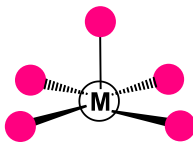
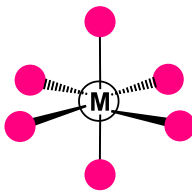
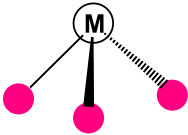
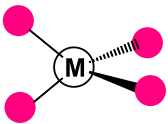
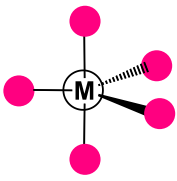
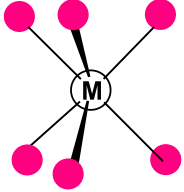
Figure 1-3-2-2 硫黄原子を分子内配位部位とした三脚型四座配位子の例

1-4 三脚型四座配位子による遷移金属錯体

1-4-1 遷移金属の配位数と構造

三脚型四座配位子による遷移金属錯体を合成するにあたり、どのような金属元素が適しているかを考える。

Table 1-4-1-1 金属の配位数とその構造例

2配位	3配位	4配位	5配位	6配位
				
直線	平面三角形	平面四角形	四角錐	正八面体
				
	三方錐	正四面体	三方両錐	三角柱

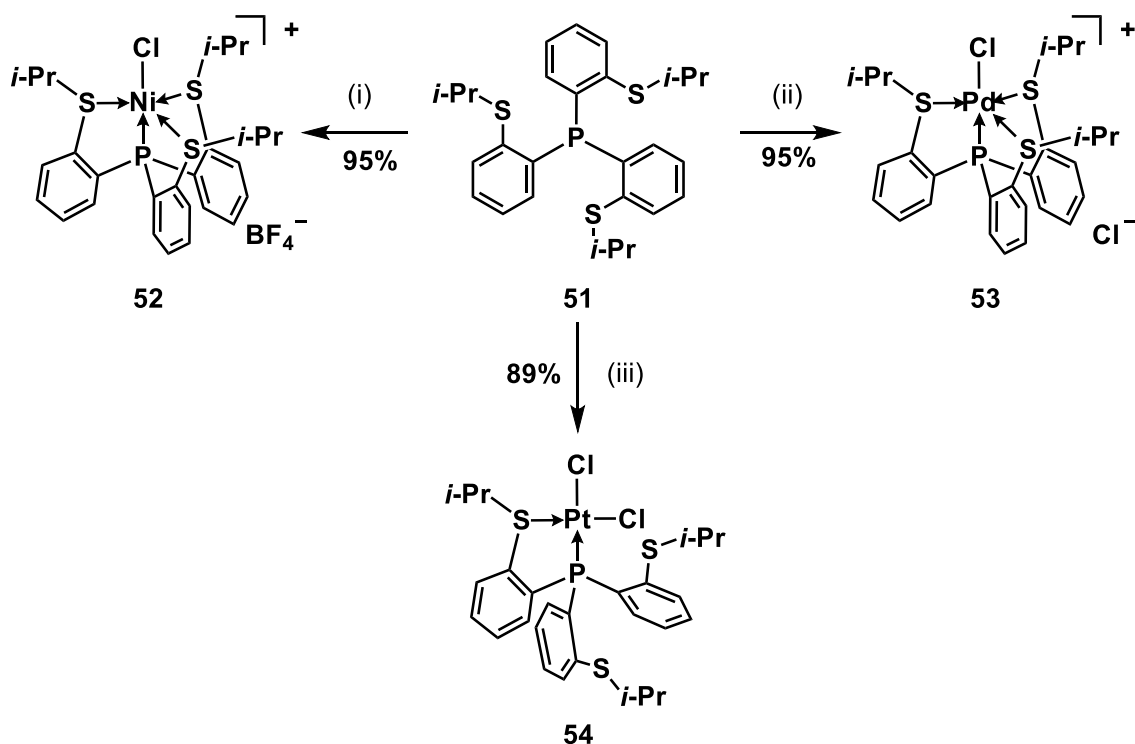
三脚型四座配位子は5配位の三方両推(TBP)構造を安定化させることが知られている^[2]。また、錯体によっては正四面体や四角錐のものも知られるが、それらでは三脚型四座配位子が立体的に歪んだ状態で金属に対して導入されるため、対称性が失われる。よって三方両推構造が最も望ましい。三方両推構造は dsp^3 混成軌道による構造であるため、遷移金属は空の d_z^2 軌道を持つ低スピンの d^8 配置である必要がある。 d^8 配置をとる遷移金属イオンは Co(I), Rh(I), Ni(II), Pd(II), Pt(II)であり、実際の三脚型四座配位子の導入例では、これら遷移金属を含む錯体が多くを占めている。

Table 1-4-1-2 0 価の遷移金属の d 電子数

d 電子数	3	4	5	6	7	8	9	10
4 周期	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
5 周期	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd
6 周期	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt

1-4-2 三脚型四座配位子による遷移金属錯体の合成

三脚型四座配位子へ遷移金属を導入する反応は、比較的単純なものが多い。報告されている錯体の大多数が、三脚型四座配位子と置換活性な遷移金属錯体を溶媒中にて攪拌することで目的錯体を合成しており、中には 50 °C ほどの熱を加えているものもあるが、室温で行われているものがほとんどである。また、収率は 90% を超える場合が多い。しかし、4 つの配位部位が全て配位するとは限らない。先述した硫黄原子を分子内配位部位とした三脚型四座配位子の白金導入反応がその一例である (Scheme 1-4-2-1)。白金原子に対して、中心のリン原子と一つの硫黄原子のみが結合を形成している錯体 **54** の合成が報告されている。

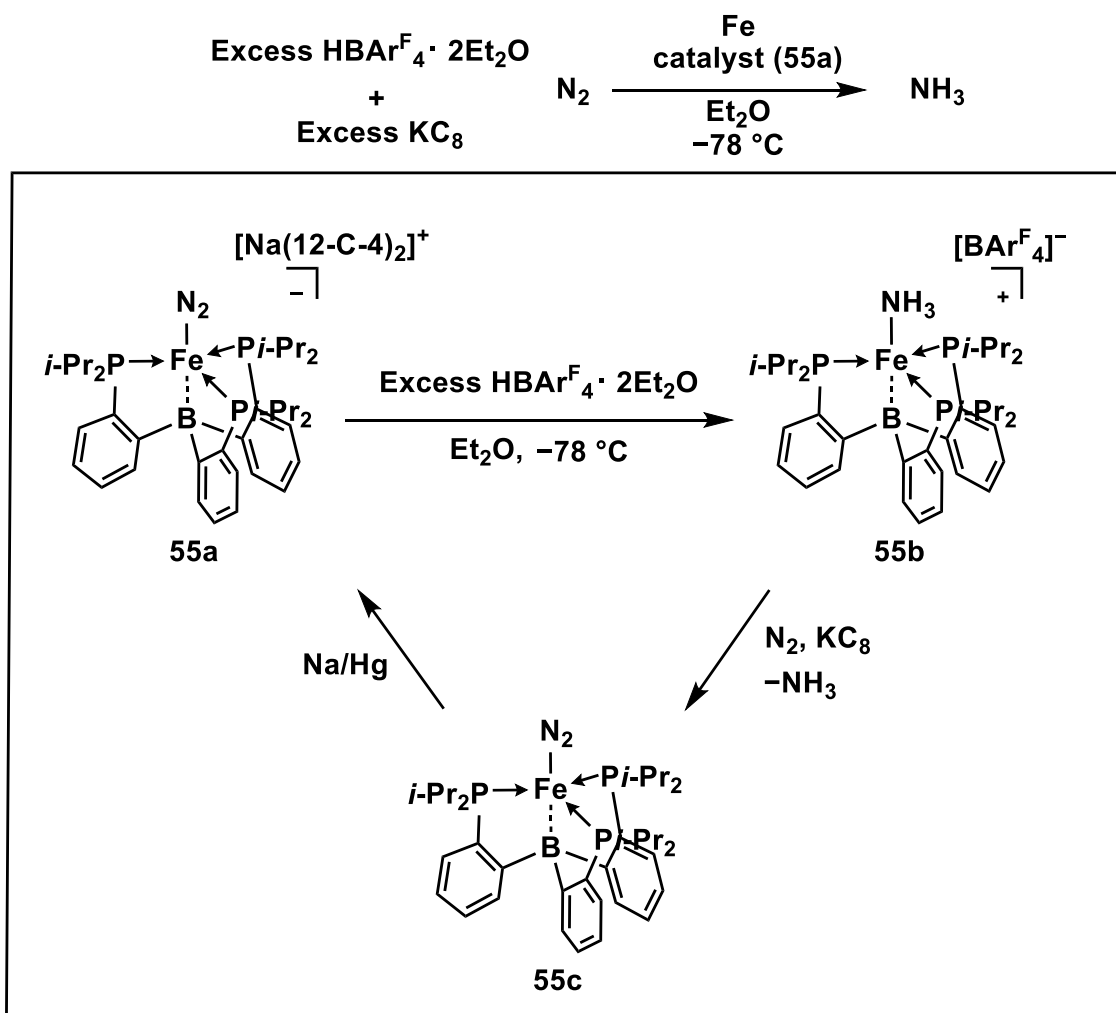


- (i) $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NaBF_4 , CH_2Cl_2 , reflux, 72 h;
(ii) $[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]$, CH_2Cl_2 , 25 °C, 72 h;
(iii) $[\text{PtCl}_2(\text{cod})]$, CH_2Cl_2 , 25 °C, 48 h

Scheme 1-4-2-1 三脚型四座配位子による錯体合成の例

1-4-3 三脚型四座配位子による遷移金属錯体の構造と性質

三脚型四座配位子によって錯形成した金属錯体は、小分子の活性化や不安定化学種の安定化に有効であることが報告されている^{[36][37]}。一例を挙げると、BR₃型の三脚型四座配位子を有する Fe 錯体 **55** は、N₂ を原料とした NH₃ 合成反応の触媒として働くことが報告されている。機構としては、Scheme 1-4-3-1 に示すように、まず HBar^F₄ · 2Et₂O によって **55a** の窒素が酸化されアンモニウム部位が形成される。そこに N₂ 存在下で還元剤である KC₈ を反応させることで、アンモニウム部位がアンモニアとして金属原子から外れ、その後 **55c** は Na/Hg により還元され **55a** へ変換される。



Scheme 1-4-3-1 Fe 錯体 **55** を触媒として用いたアンモニア合成反応

1-5 まとめ

カルコゲンの中でも高周期に位置するテルルの有機化合物は、高周期原子に起因する結合の不安定さや、特有の毒性と悪臭を理由に研究が進んでおらず、まだまだ未知な分野といえる。本章前半では、テルルの属するカルコゲン族に共通する構造や反応性について述べ、特に 3 配位の有機テルル化合物であるテルロニウム塩という化学種について詳しく説明した。我々は、このテルロニウム塩のテルル原子上に存在する一組の非共有電子対に着目し、この非共有電子対が他原子に対して配位結合を形成した例がないこと、またその理由について説明した。

本研究では、上記のテルロニウム塩のテルル原子による配位結合を有する新規化学種を合成し、その未知の構造や反応性を知ることが目的とした。また、13～15 族原子の 3 配位化合物において多数報告されている三脚型四座配位子骨格に着目し、その構造や特性を 3 配位化合物であるテルロニウム塩に応用することで、テルロニウム塩上のテルル原子による配位結合形成に有用であると考えた。そこで本章後半では、既知の三脚型四座配位子と、それらを導入した金属錯体について紹介し、その構造と特性について紹介した。

第二章では、本章の内容を踏まえながら、三脚型四座配位子となりうるテルロニウム塩を設計、合成し DFT 計算による電子的性質の解明を行った。

第三章では、第二章で合成したテルロニウム塩の配位能を検討するため、DFT 計算による目的錯体の構造安定化、およびテルロニウム塩と遷移金属錯体との反応を行った。

1-6 参考文献

- [1] 化学増刊 115. 「ヘテロ元素の有機化学」, 化学同人, **1988**.
- [2] 中原 勝儼 訳, 「コットン・ウィルキンソン・ガウス 基礎無機化学」, 培風館, **1998**.
- [3] Schemidt, M. W.; Troung, P. N.; Gordon, M. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *107*, 5217.
- [4] Sugamata, K.; Sasamori, T.; Tokitoh, N. *Euro. J. Inorg. Chem.* **2012**, 775.
- [5] 相星 光志, 首都大学東京大学院修士論文, **2013**.
- [6] Minoura, M.; Sagami, T.; Miyasato, M.; Akiba, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10852.
- [7] 橋本 嗣夫, 杉田 勝, 北野 尚男, 福井 謙一, 日本化学会雑誌, **1967**, 991.
- [8] 福井 謙一, 金井 克至, 北野 尚男, 日本化学会雑誌, **1961**, 44.

- [9] Jensen, K. A.; Kjær, A.; In *The Chemistry of Organic Selenium and tellurium compounds*; Patai, S.; Rappoport, Zai. Eds. New York, **1986**, p7.
- [10] Perozzi, E. F.; Paul, I. C. *The Structural Chemistry of Sulfonium Salt in The Chemistry of Sulphonium group*; Stirling, J. M.; Patai, S. Eds.; John, Wiley. 1981, 15~77.
- [11] J. Gorgler, "Sulfonium Compounds in Methoden der Organischen Chemie", vol IX, Georg Thieme, Stuttgart, 1955.
- [12] Franzen, V.; Schmidt, H. J.; Nertz, C. *Ber.* **1961**, *94*, 2942.
- [13] Coward, J. K.; Sweet, W. D. *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 2580.
- [14] Van der Veen, J. *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas.* **1965**, *84*, 540.
- [15] Rendshaw, R. R.; Sealrles, D. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1933**, *55*, 4951.
- [16] Olah, G. H.; Member, J. D.; Schlosberg, R. H.; Halpern, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 156.
- [17] Wildi, B. S.; Taylor, S. W.; Portatz, H. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 1965.
- [18] Wiegand, G. H.; McEwen, W. E. *J. Org. Chem.* **1968**, *33*, 2671.
- [19] Dougherty, G.; Hammond, P. D.; *J. Am. Chem. Soc.* **1939**, *61*, 80
- [20] Knapczyk, J. W.; McEwen, W. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 145.
- [21] Lee, J., -S.; Titus, D. D.; Ziolo, R. F. *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 2487.
- [22] Knapczyk, J. W.; McEwen. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 145
- [23] Rochelle, R.; W. Trost, B. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 6077.
- [24] Harrington, D.; Weston, J.; Jacobs, J.; Mislou, K. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1972**, 1683.
- [25] Oae, S.; Yoshimura, T.; Furukawa, N. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1972**, *45*, 2019.
- [26] Trost, B. M.; LaRochelle, R.; Atkins, R. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 2176.
- [27] LaRochelle, R.; Trost, B. M. *J. Org. Chem.* **1971**, *93*, 6077.
- [28] Hori, M.; Kataoka, T.; Shimizu, H.; Miyagaki, M. *Chem. Lett.* **1972**, 515.
- [29] Hori, M.; Kataoka, T.; Shimizu, H.; Miyagaki, M. *Chem. Pharm. Bull.* **1974**, *22*, 2020.
- [30] Cohen, C. S.; Reddy, M. L. N.; Massey, A. G. *J. Organomet. Chem.* **1968**, *11*, 563.
- [31] Lin, T.-P.; Gabbai, F. P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3864.
- [32] Green, M. L. H.; Parkin, G. *J. Chem. Educ.* **2014**, *91*, 807.
- [33] Parkin, G. *Organometallics*. **2006**, *25*, 4744.
- [34] 松林玄悦, 黒沢英夫, 芳賀正明, 松下隆之, 「化学教科書シリーズ 錯体・有機金属の化学」, 丸善株式会社, 2003; p 49.
- [35] Takeda, N.; Tanaka, Y.; Oma, R.; Sakakibara, F.; Unno, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2016**, *89*, 922.
- [36] Anderson, J. S.; Rittle, J.; Peters, C. *Nature*. **2013**, *501*, 84.
- [37] Lee, Y.; Mankad, N. P.; Peters, J. C. *Nature Chem.* **2010**, *2*, 228.

第二章 テルロニウム部位を有する三脚型四座配位子の合成

2-1 序論

テルロニウム塩内のテルル原子上に存在する非共有電子対は配位能が弱く、未だ求核的な反応が見出されていないことは第一章にて触れた。第二章では、今日まで未確認であるテルロニウム塩内のテルル原子による配位結合形成を目指し、中心原子をテルル原子とした下図のような三脚型テルロニウム四座配位子を設計、合成することとした。先述したように、テルロニウム塩の中心テルル原子は電子不足であり、遷移金属との錯体形成時に L 型配位子ではなく Z 型配位子として機能する可能性が高い。そのため、比較的配位能の高い三つの分子内配位部位(L)にて金属原子を捕捉し、テルル原子上の非共有電子対を金属原子方向に固定することで L 型配位子として機能するのではないかと考え、Figure 2-1 のような新規三脚型テルロニウム四座配位子の合成を試みた。

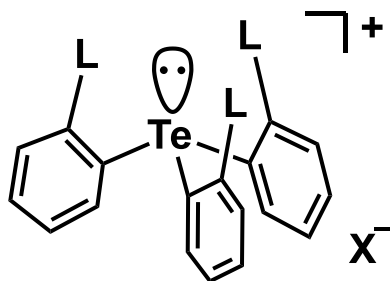


Figure 2-1 分子内配位部位(L)を有する三脚型テルロニウム四座配位子の構造

2-2 o -(Me₂N)C₆H₄ 部位を有するテルロニウム塩

2-2-1 o -(Me₂N)C₆H₄ 部位を有するテルロニウム塩の合成

新規三脚型テルロニウム四座配位子の一つとして、分子内配位部位として N,N -ジメチルアミノ部位を有するテルロニウム塩 **56a** [o -(Me₂N)C₆H₄]₃Te][X] の合成を行った。

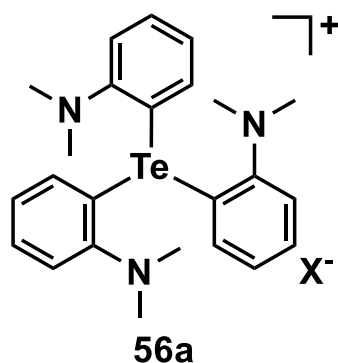
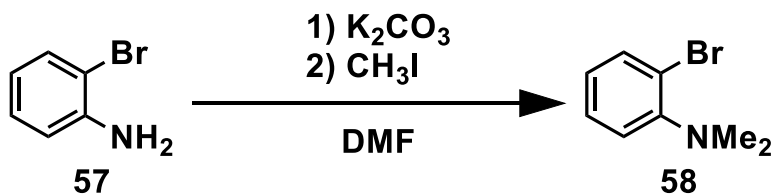


Figure 2-2-1-1 目的のテルロニウム塩 **56a**

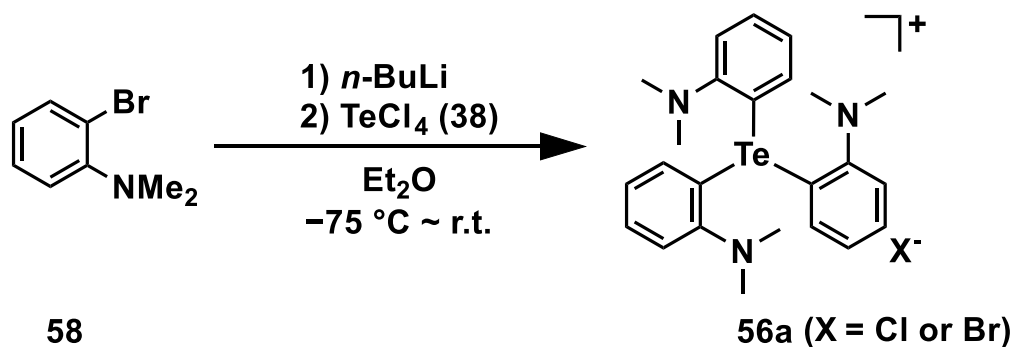
まず原料である o -(Me₂N)C₆H₄Br **58** の合成を行った。合成手法は、 o -(H₂N)C₆H₄Br **57** を用いて、その窒素原子上をメチル化する反応を採用した (Scheme 2-2-1-1)^[1]。副生成物であるモノメチル体の生成割合を下げるため、使用する炭酸カリウムはメノウ皿にて磨り潰し細かい粉状にし、ヨードメタンは小過剰量を加えた。結果として、収率 45% で **58** を合成することができた。



Scheme 2-2-1-1 化合物 **58** の合成

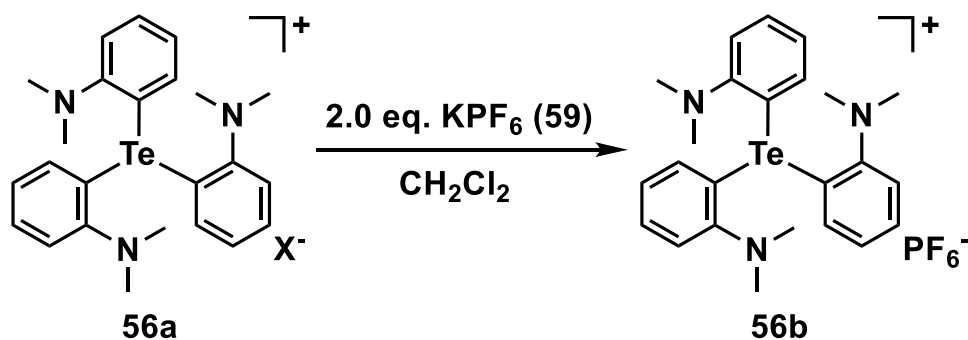
合成した **58** を用いてテルロニウム塩 **56a** の合成を試みた (Scheme 2-2-1-2)。 **58** を一旦 n -BuLi にてリチオ化し、その後四塩化テルル **38** と反応させることにより **56a** を収率 17% で合成することに成功した。合成した **56a** は、一般的なテルロニウム塩と同様、非極性溶媒には難溶で、極性溶媒には高い溶解性を示した。合成した **56a** は分取液体クロマトグラフ (GPC) により単離精製を行った。なお、

対アニオンは **58** 由来の臭化物イオン(Br^-)、もしくは四塩化テルル **38** 由来の塩化物イオン(Cl^-)であると考えられるが、特定が困難であるため以降は X と表記する。



Scheme 2-2-1-2 テルロニウム塩 **56a** の合成

56a の安定性を向上させるため、対アニオンをより求核性の低いヘキサフルオロリン酸アニオン(PF_6^-)に交換することを試みた (Scheme 2-2-1-3)。**56a** と ヘキサフルオロリン酸カリウム **59** を塩化メチレン溶媒中にて攪拌することにより、対アニオンがヘキサフルオロリン酸アニオンへと変換されたテルロニウム塩 **56b** を収率 86%で得ることができた。



Scheme 2-2-1-3 テルロニウム塩 **56** の対アニオン交換

対アニオン交換後の **56b** をクロロホルム/エタノール混合溶媒に溶解し、再結晶を試みた結果、単結晶を得ることに成功した。

56b の同定は各種 NMR、X 線結晶構造解析、ESI-MS、元素分析にて行った。 ^1H , ^{13}C NMR 中では三つの $o\text{-(Me}_2\text{N)C}_6\text{H}_4$ 基が等価に観測された。また、融点は $209\text{--}210\text{ }^\circ\text{C}$ と高い温度を示し、熱的安定性が高いことがわかった。

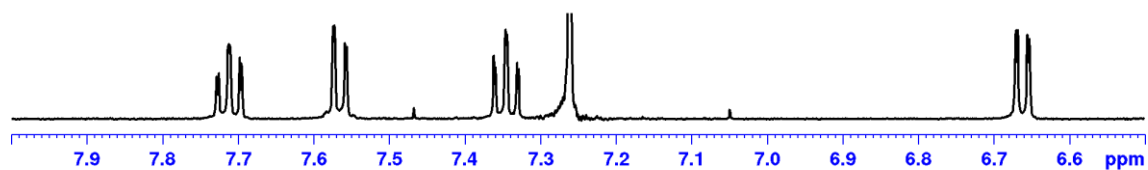


Figure 2-2-1-2 テルロニウム塩 **56b** の ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3)

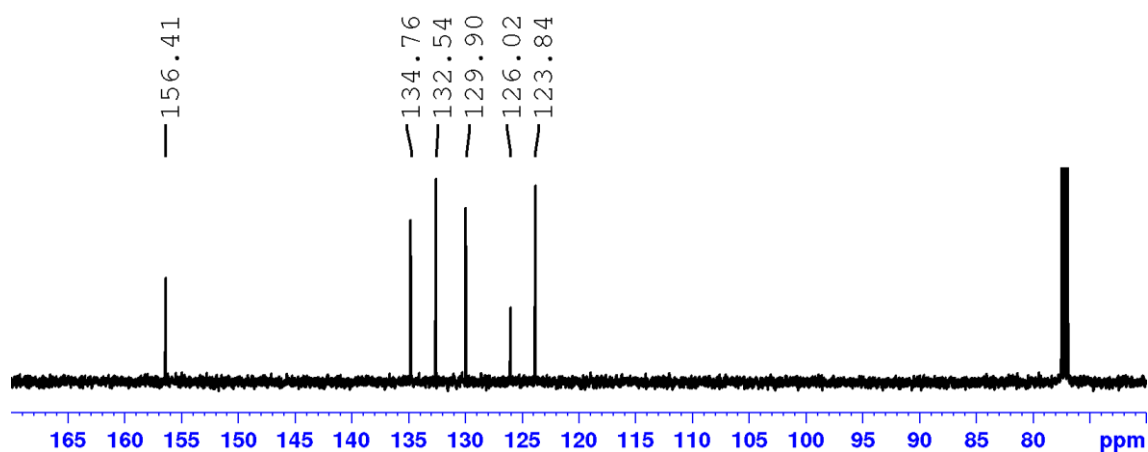


Figure 2-2-1-3 テルロニウム塩 **56b** の ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3)

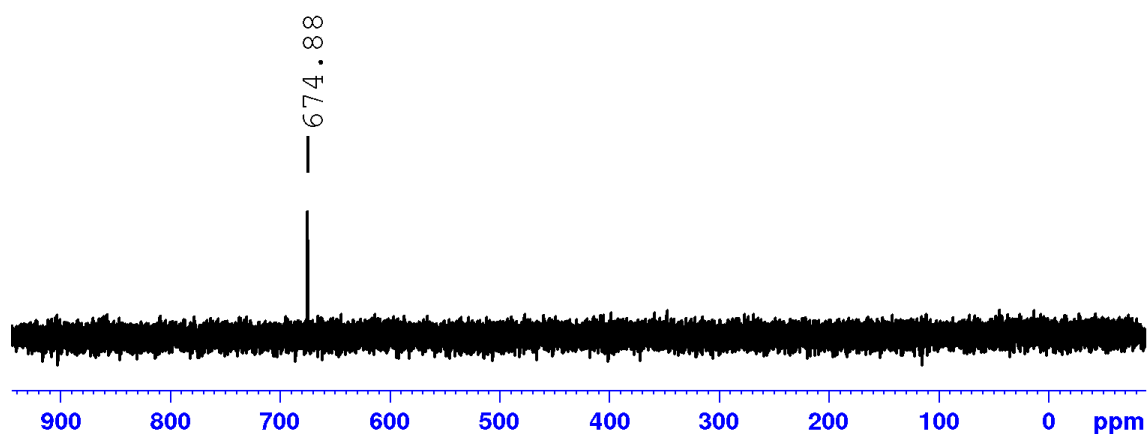


Figure 2-2-1-4 テルロニウム塩 **56b** の ^{125}Te NMR (157 MHz, CDCl_3)

2-2-2 テルロニウム塩 **56b** [$\{o-(\text{Me}_2\text{N})\text{C}_6\text{H}_4\}_3\text{Te}\}[\text{X}]$]の構造

56b の構造を明らかにするために、得られた単結晶を用いて X 線結晶構造解

析を行った。テルロニウムカチオン部位の ORTEP 図を Figure 2-2-2-1 に示す。

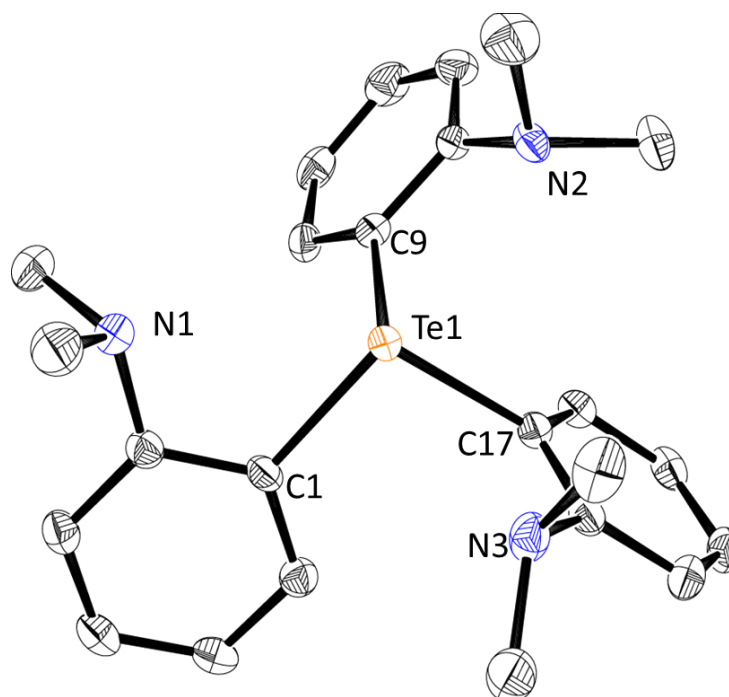


Figure 2-2-2-1 テルロニウム塩 **56b** の ORTEP 図
(水素原子、対アニオンは省略)

テルロニウム塩 **56b** のテルル原子は、3 配位三角錐構造をしており、3 つの *o*-(Me₂N)C₆H₄ 基のそれぞれの窒素部位が中心テルル原子の非共有電子対側面に向いていることがわかった。テルル-窒素原子間の距離は平均 2.908 Å であり、テルル-窒素原子のファンデルワールス半径の和(3.61 Å)よりも短くはなっているが、十分に遠い距離に位置していた。テルル原子周りの結合角と結合距離を Table 2-2-2-1 に示す。

Table 2-2-2-1 テルロニウム塩 **56b** の結合距離と結合角

Ch-C (av.)	Te-N (av.)	∠C-Te-C (av.)
2.116 Å	2.908 Å	96.03 °

2-3 分子内配位部位としてホスフィンを導入したテルロニウム塩

の合成

テルロニウム塩をルイス塩基としてみた場合、HSAB 論に従うと電気陰性度と電荷密度の観点から軟らかい塩基に分類され、より軟らかい酸である金属原子と強く相互作用することが予想される^{[2][3]}。そのため、遷移金属を捕捉するために導入する三つの分子内配位部位に関しても、金属を強く捕捉するため、同様に軟らかい塩基であることが望ましい。そこで、軟らかい酸であるホスフィンを分子内配位部位として有するテルロニウム塩の合成を計画した。

2-3-1 o -(Ph₂P)C₆H₄ 基

ホスフィンを分子内配位部位とした三脚型四座配位子の中で特に報告例が多いのが、3 つの o -(Ph₂P)C₆H₄ 基を一原子上に導入した化合物である。Dawson らはリン、ヒ素、アンチモンといった第 15 族ニクトゲン元素を中心元素としたホスフィン $\{o\text{-(Ph}_2\text{P)C}_6\text{H}_4\}_3\text{Pn}$ (Pn = P, As, Sb, Bi) **60a~d** を合成し、ビスマチン **60d** を除いて三脚型四座配位子としての応用を報告している^[4]。また、中澤らは第 14 族元素を中心元素とした $\{o\text{-(Ph}_2\text{P)C}_6\text{H}_4\}_3\text{EH}$ (E = Si, Ge, Sn) **61a~c** や第 13 族元素のホウ素を中心元素としたボラン $\{o\text{-(Ph}_2\text{P)C}_6\text{H}_4\}_3\text{B}$ **62** の遷移金属への導入に成功している^{[5][6][7]}。他にも、インジウムを中心元素とした類似体の $\{o\text{-(}i\text{-PrP)C}_6\text{H}_4\}_3\text{In}$ **63** の合成と遷移金属への導入や^[8]、アルミニウムを中心元素とした $\{o\text{-(Ph}_2\text{P)C}_6\text{H}_4\}_3\text{Al}$ **64** の合成も確認されている^[9]。

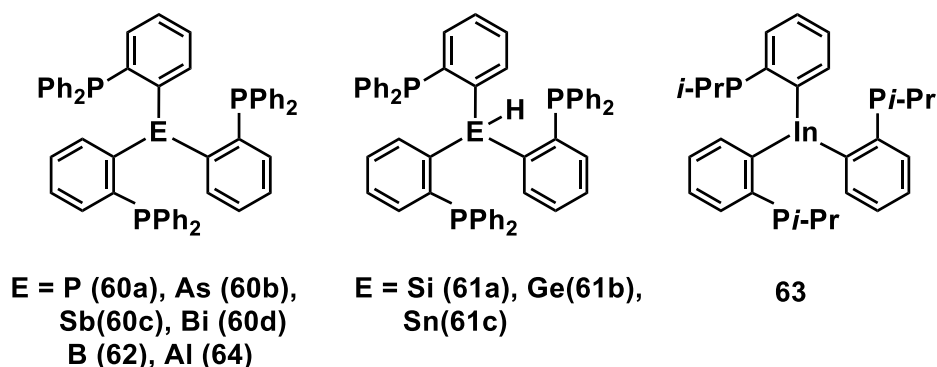


Figure 2-3-1-1 o -(Ph₂P)C₆H₄ 部位を有する三脚型四座配位子の例

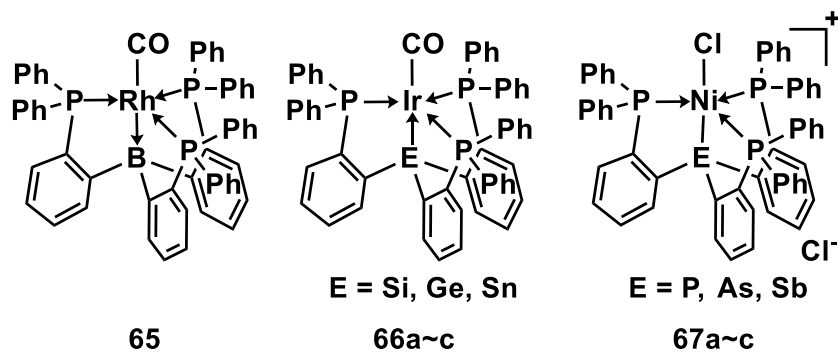
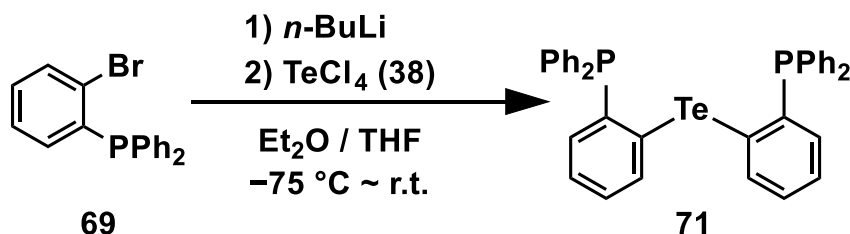


Figure 2-3-1-2 *o*-(Ph₂P)C₆H₄ 部位を有する三脚型四座配位子を用いた遷移金属錯体の例

このように第 13～15 族元素では、*o*-(Ph₂P)C₆H₄ 基が三つ導入された化合物の合成と、三脚型四座配位子としての遷移金属への導入報告例が多い。しかし、カルコゲン元素においては、*o*-(Ph₂P)C₆H₄ 基に限らず、*o*-(R₂P)C₆H₄ 基が三つ導入されたカルコゲノニウム塩の合成報告が確認されていない。また、*o*-(R₂P)C₆H₄ 基が二つ導入されたカルコゲニド化合物も同様に報告されていないのが現状であった。

第一章においても軽く触れたが、近年 Gabbai らによって *o*-(Ph₂P)C₆H₄ 基を三つテルル上に導入したテルロニウム塩[{*o*-(Ph₂P)C₆H₄}₃Te][X] **68a** の合成が試みられた^[10]。それら報告では、4 価のテルル化合物である四塩化テルルに対して、3 等量の *o*-(Ph₂P)C₆H₄Li **70** を反応させているのにも関わらず、2 価のテルリド化合物{*o*-(Ph₂P)C₆H₄}₂Te **71** が主生成物として得られ、**68a** の生成は確認されていない(Scheme 2-3-1-1)。しかし、**71** は *o*-(R₂P)C₆H₄ 基が二つ導入されたカルコゲニド化合物としては初めての合成例であり、遷移金属に対しての反応性についても検証され、注目を集めている。



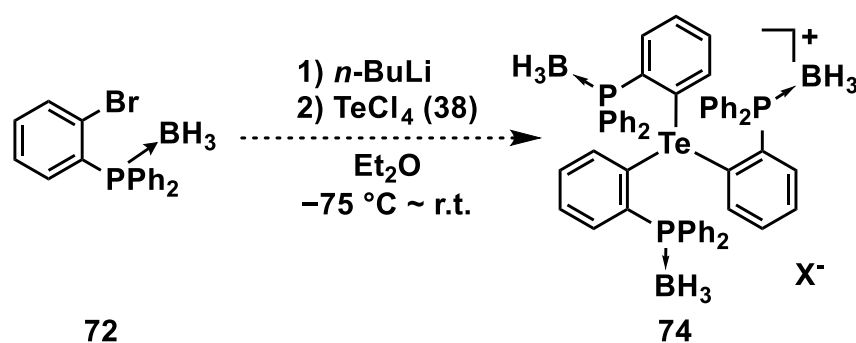
Scheme 2-3-1-1 テルリド **71** の合成

2-3-2 o -(Ph₂H₃BP)C₆H₄Br **72** の合成

ホスフィン配位子は遷移金属に対して強い配位能を持つ軟らかい塩基であり、非常に多くの遷移金属元素と錯形成をすることが知られている。また、ホスフィンは一般的に酸素との親和性が高く、容易にホスフィンオキシドへ変換されることが知られ、空気中での取り扱いに注意を要することが多い。それ故、まず最初にホスフィン上に保護基としてボランを付加した o -(Ph₂H₃BP)C₆H₄ 基を導入したテルロニウム塩 **74** の合成を試みることにした。一般にホスフィン・ボラン部位は、ジアザビスクロオクタン(DABCO) **75** などの求核剤によって容易に脱ボラン化し、ホスフィン部位に戻すことが可能なため、対応するテルロニウム塩 **74** 合成後に脱ボラン化することで目的のテルロニウム塩 **68** の合成が可能であると考えた。既報に従い^[11]、 o -(Ph₂H₃BP)C₆H₄Br **72** を合成し、再結晶による精製を行った。

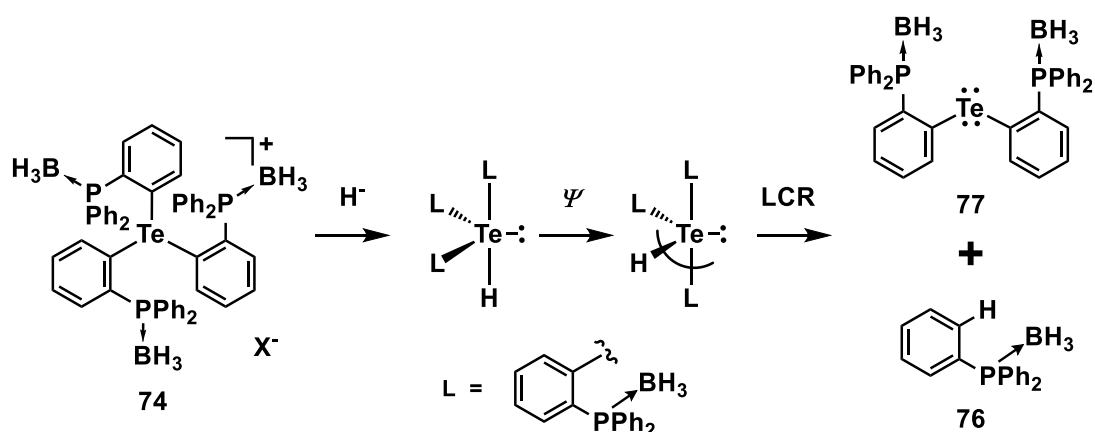
2-3-3 o -(Ph₂H₃BP)C₆H₄ 基を有するテルロニウム塩の合成

合成した **72** を有機リチウム試薬によりリチオ化し、 o -(Ph₂H₃BP)C₆H₄Li **73** へ変換した後に四塩化テルルと反応させることでテルロニウム塩 **74** [o -(Ph₂H₃BP)C₆H₄]₃Te[X]の合成を試みた(Scheme 2-3-3-1)。



Scheme 2-3-3-1 テルロニウム塩 **74** の合成

上記合成反応について条件を検討し複数回の試行を行ったが、目的のテルロニウム塩 **74** の合成には至らず、原料である **72** の臭素がプロトン化された C₆H₅(Ph₂H₃BP) **76** の生成が確認された。このことから、Scheme 2-3-3-2 に示すように、ボランから発生したヒドリドが中心原子のテルル原子上を攻撃し、一旦 4 配位超原子価状態を経て、そこから擬回転、続いてリガンドカップリングが進行し、テルリド **77** と **76** を生じている可能性が高いと考えられる。しかし、テルリド **77** の生成はこれまでに確認されていない。



Scheme 2-3-3-2 予想される反応機構
(Ψ = 擬回転、LCR = リガンドカップリング反応)

2-3-4 *o*-(Ph₂P)C₆H₄ 基を有するテルロニウム塩の合成

Gabbai らの報告では、Figure 2-3-4 に示すテルロニウム塩 [*o*-(Ph₂P)C₆H₄]₃Te][X] **68a** の合成に至らず、2 配位のテルリド **71** の合成に留まっていたが、我々は更に反応条件を検討することで **68a** の合成を目指した。

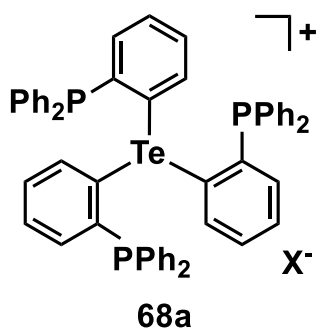
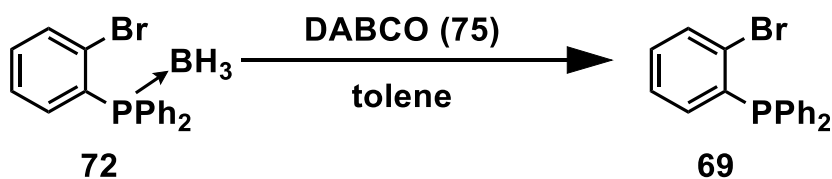


Figure 2-3-4 目的のテルロニウム塩 **68a**

2-3-5 *o*-(Ph₂P)C₆H₄Br **69** の合成

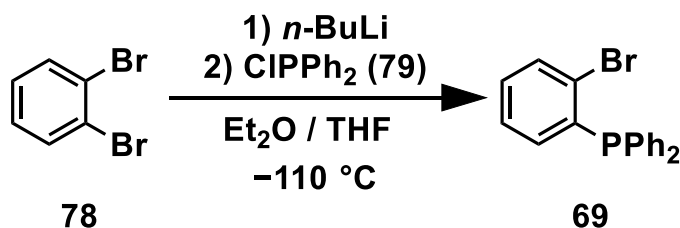
まず、*o*-(Ph₂P)C₆H₄Br **69** を二つの手法により合成を試みた。

一つ目の手法として、*o*-(Ph₂PBH₃)C₆H₄Br **72** のジアザビスクロオクタン (DABCO) **75** による脱ボラン化反応を用いた (Scheme 2-3-5)。文献^[11]を参考に反応を試みたところ、特に副反応が起こることなく等量的に **69** を得ることができた。



Scheme 2-3-5 化合物 **69** の合成(1)

もう一つの手法は1,2-ジブロモベンゼン **78** とクロロジフェニルホスフィン **79** を用いる反応である^{[12][13]}(Scheme 2-3-5-2)。この方法は -110°C を維持した状態で **78** に対して等量の有機リチウム試薬を加え、その後 **79** と反応させるものである。 -110°C より低温を維持しないと目的化合物の **69** が得られない点には注意が必要ではあるが、比較的大きなスケールでの合成が可能であり、精製方法が簡便であることから、この手法を主な手法として **69** の合成を行った。合成した **69** は、MeOH を溶媒とした再結晶により精製し、不純物を取り除いた。結晶性が高く比較的速い速度で溶媒を蒸発させたとしても高純度の単結晶が安定して得られた。



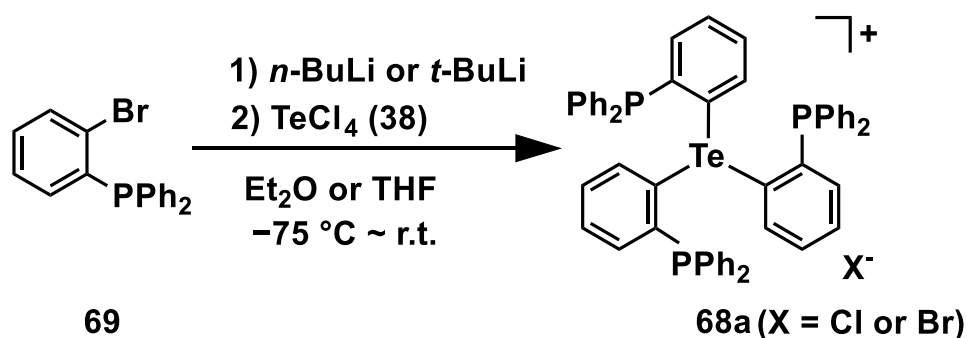
Scheme 2-3-5-2 化合物 **69** の合成(2)

2-3-6 テルロニウム塩 **68a** [*o*-(Ph₂P)C₆H₄]₃Te][X]の合成

精製した *o*-(Ph₂P)C₆H₄Br **69** を有機リチウム試薬によりリチオ化し、*o*-(Ph₂P)C₆H₄Li **70** と変換した後に四塩化テルルと反応させることで対応するテルロニウム塩 **68a** の合成を試みた(Scheme 2-3-6-1)。**68a** の合成は、使用する有機リチウム試薬と溶媒の組み合わせ、および反応試薬の当量によって大きく結果が左右することが判明した。Table 2-3-6-1 に各組み合わせで行った実験の結果を示す。まず [溶媒:Et₂O, リチウム試薬 : *n*-BuLi] の組み合わせの場合、**68a** の生成は見られなかった。[溶媒:THF, リチウム試薬 : *t*-BuLi]の組み合わせの場合は3回の試行のうち1回のみ成功し、[溶媒:THF, リチウム試薬 : *n*-BuLi]の組み合わせでは約2回に1回の割合で **68a** の合成に成功した。どちらの組み合わせにおいても最高収率は10%であった。最も効率良く合成したのは[溶媒:Et₂O, リチウム試薬 : *t*-BuLi]の組み合わせであった。この組み合わせの時、7回の試行のう

ち全てで **68a** の合成に成功し、最高収率は 8%と、低収率ではあるが他の組み合わせと比較すると安定して生成していた。

合成した **68a** の同定は、主に各種 NMR にて行った。 ^1H 、 ^{13}C 、COSY NMR スペクトルでは、テルル上の 3 つの *o*-(Ph_2P) C_6H_4 基のシグナルが等価に現れた。また ^{31}P NMR スペクトルでは、3 本の主シグナル δ 716.1 に加え、その両脇にサテライトピーク($^3J_{\text{P-Te}}=757\text{ Hz}$)が検出された。このサテライトピークは、主シグナルとの積分比が 93 : 7 であり、 ^{125}Te の天然存在比 6.99%とほぼ一致することを確認した。また ^{125}Te NMR スペクトルにおいては、テルル原子上の三つの *o*-(Ph_2P) C_6H_4 基のリン原子とのカップリングを示す四重線($^3J_{\text{Te-P}}=757\text{ Hz}$) が観測された。これらは、テルル原子上に 3 つの *o*-(Ph_2P) C_6H_4 基が存在することを示唆している。なお、**68a** の対アニオンは **58** 由来の臭化物イオン(Br^-)、もしくは四塩化テルル **38** 由来の塩化物イオン(Cl^-)であると考えられるが、特定が困難であるため以降は X と表記する。**68a** は結晶性が悪く、単結晶の生成には至っていない。



Scheme 2-3-6-1 テルロニウム塩 **68a** の合成

Table 2-3-6-1 テルロニウム塩 **68a** の合成における反応条件の最適化

溶媒	リチウム試薬	試行回数	成功回数	最高収率
Et_2O	<i>n</i> -BuLi	2	0	/
THF	<i>n</i> -BuLi	15	8	10%
Et_2O	<i>t</i> -BuLi	7	7	8%
THF	<i>t</i> -BuLi	3	1	10%

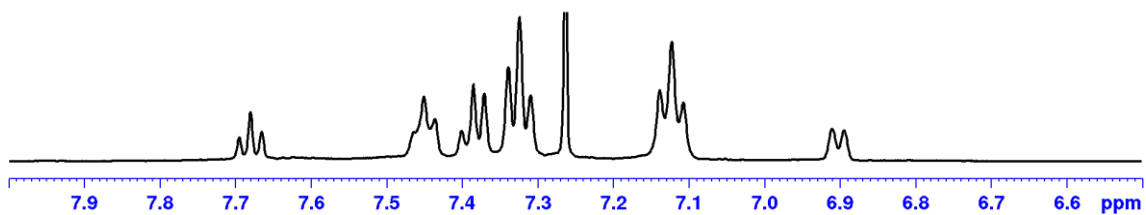


Figure 2-3-6-1 テルロニウム塩 **68** の ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3)

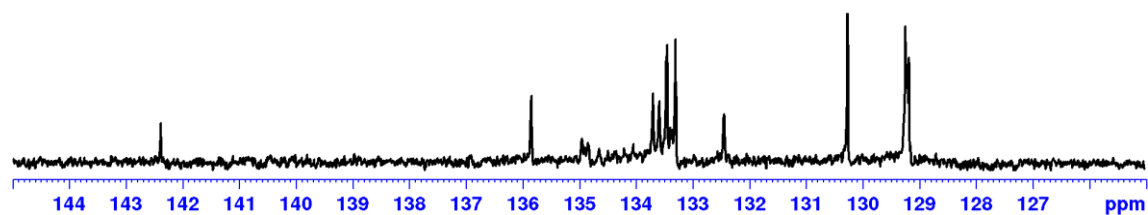


Figure 2-3-6-2 テルロニウム塩 **68** の ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3)

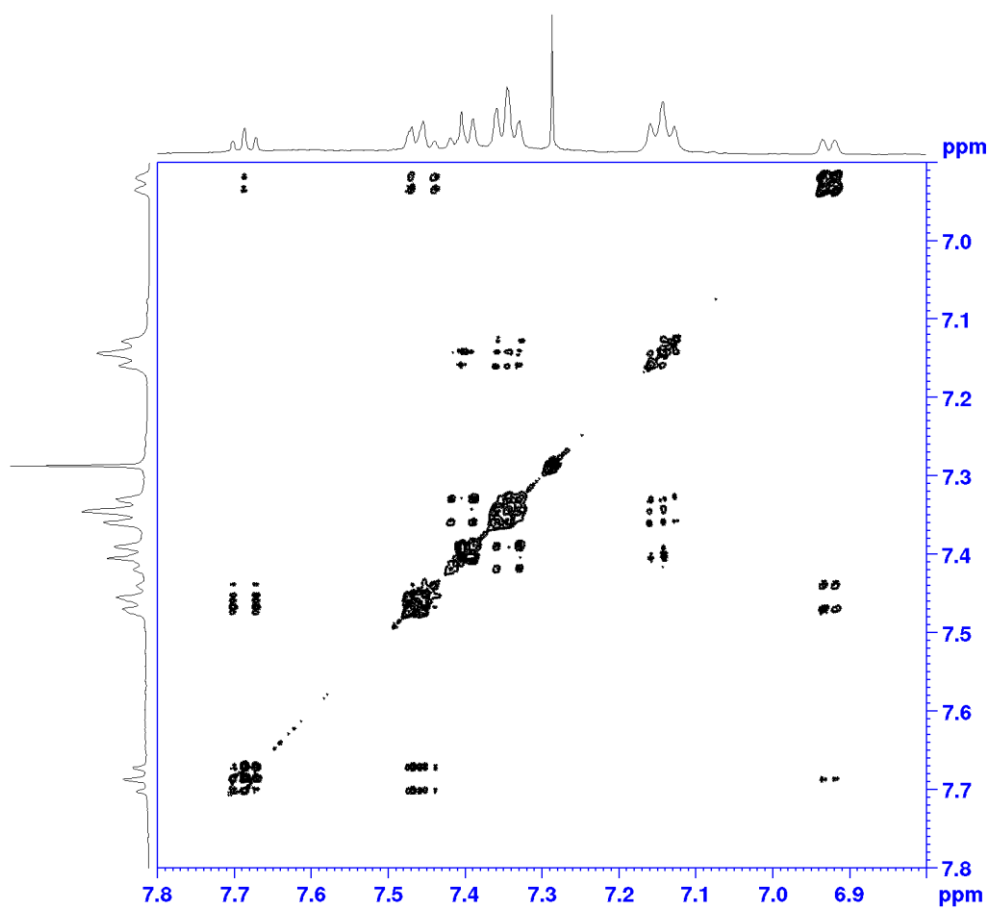


Figure 2-3-6-3 テルロニウム塩 **68** の ^1H - ^1H COSY NMR (500 MHz, CDCl_3)

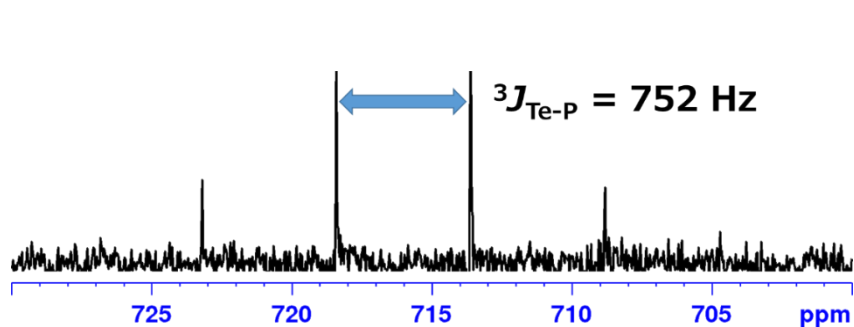


Figure 2-3-6-4 テルロニウム塩 **68** の
 ${}^{125}\text{Te}$ NMR (157 MHz, CDCl_3)

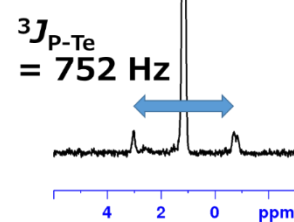
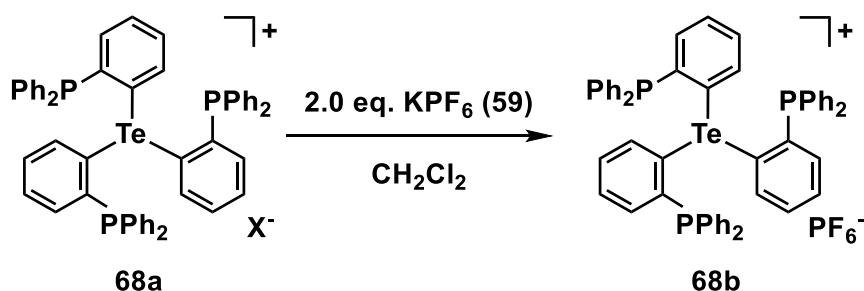


Figure 2-3-6-5 テルロニウム塩 **68** の
 ${}^{31}\text{P}$ NMR (202 MHz, CDCl_3)

2-3-7 テルロニウム塩 **68** [*o*-(Ph₂P)C₆H₄]₃Te][X]の対アニオン交換

テルロニウム塩 **68a** の結晶性を上げるため、対アニオンをより嵩高いヘキサフルオロリン酸アニオンに交換することを試みた。結果、**68a** と ヘキサフルオロリン酸カリウム **59** を溶媒中にて攪拌することにより対アニオンがヘキサフルオロリン酸アニオンへと変換されたテルロニウム塩 **68b** が得られた(Scheme 2-3-7-1)。しかし、結晶性に変化は現れず、単結晶の作製には至らなかった。

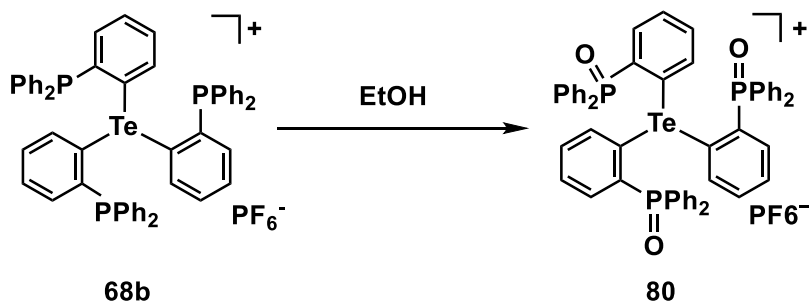


Scheme 2-3-7-1 テルロニウム塩 **68** の対アニオン交換

2-3-8 テルロニウム塩 **68** [*o*-(Ph₂P)C₆H₄]₃Te][PF₆] の安定性

テルロニウム塩 **68b** をエタノールに溶解したところ、**68b** の三つのホスフィン部位がホスフィンオキシドへと変換されたテルロニウム塩 **80** が定量的に得られてきた(Scheme 2-3-8-1)。現在のところ酸化の反応機構については明らかでないが、ホスフィンオキシド部位を有するテルロニウム塩 **80** は結晶性が高く、クロロホルム溶液やエタノール溶液から容易に単結晶を作製することができた。

80 の同定は各種 NMR、X 線結晶構造解析、元素分析にて行った。また、融点は 284–285 °C と高い温度を示し、熱的安定性が高いことがわかった。



Scheme 2-3-8-1 テルロニウム塩 **80** の生成

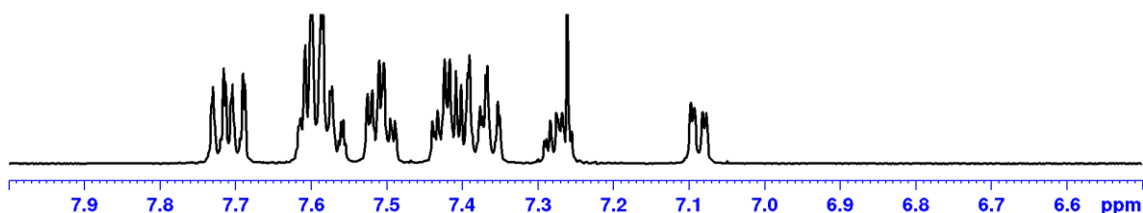


Figure 2-3-8-1 テルロニウム塩 **80** の ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3)

また、エタノールと同じアルコールであるメタノールによって同様の変換が生じるかどうかを調べた。テルロニウム塩 **68** を MeOH に溶解し、溶媒留去後に重クロロホルムを加え NMR を測定したが、エタノールを用いた場合の様な変化は確認されなかった。しかし、テルロニウム塩を重メタノールに溶解し 60 °C の油浴にて加熱したところ Figure 2-3-8-3 の様な変化が確認された。ここで確認された生成物は、エタノールを用いて生成されるホスフィンオキシド部位を有するテルロニウム塩 **80** ではないことがわかった。ここでは生成物の同定には至らなかったが、メタノールに対して不安定であることもわかった。テルロニウム塩 **68** と同電子体である $\{o\text{-(Ph}_2\text{P)C}_6\text{H}_4\}_3\text{P}$ や $\{o\text{-(Ph}_2\text{P)C}_6\text{H}_4\}_3\text{Sb}$ においては、エタノールやメタノール中にて反応や再結晶が行われている報告があるが^{[14], [15]}、ホスフィン部位の酸化は観察されていない。

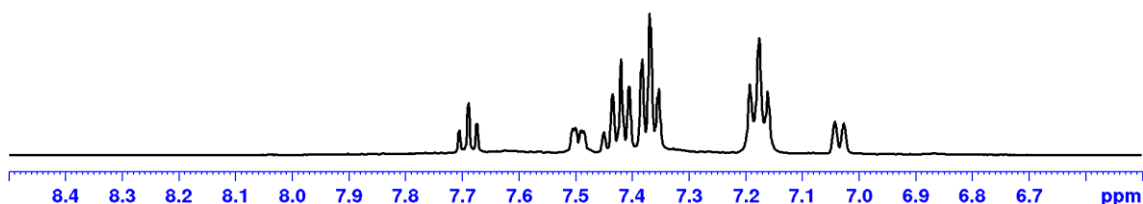


Figure 2-3-8-2 テルロニウム塩 **68** の ^1H NMR (500 MHz, MeOD)

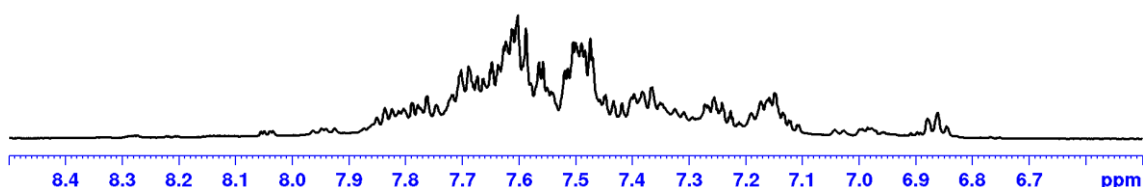


Figure 2-3-8-3 重メタノール中で加熱した後のテルロニウム塩 **68** の ^1H NMR (500 MHz, MeOD)

2-3-9 テルロニウム塩 80 [*o*-(Ph₂OP)C₆H₄]₃Te][PF₆]₃の構造

テルロニウム塩 **68** の構造を明らかにするために、得られた単結晶を用いて X 線結晶構造解析を実行した。**68** の ORTEP 図を Figure 2-3-9-1 に示す。

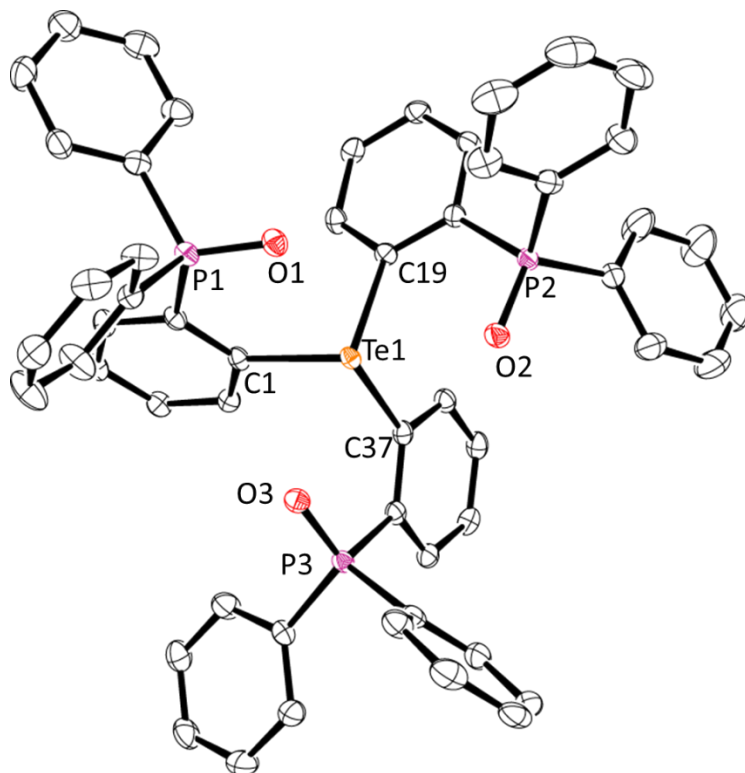


Figure 2-3-9-1 テルロニウム塩 **80** の ORTEP 図
(水素原子、対アニオンは省略)

68 の構造は、三つの *o*-(Ph₂OP)C₆H₄ 基の酸素原子がそれぞれ中心テルル原子に近接しており、いずれの酸素もテルロニウム部位の非共有電子対側に位置し、歪んだ 6 配位八面体構造を取っていることがわかった。また、カチオン部位は擬 C₃ 対称の構造となっていた。テルル原子周りの結合角、結合距離を Table 2-3-9-1 に示す。

Table 2-3-9-2 テルロニウム塩 **80** の結合角と結合長

∠C–Te1–C	Te1–O (av.)	∠O1–Te1– C37	∠O2–Te1–C1	∠O3–Te1– C19
94.47 °	2.656 Å	167.43 °	167.21 °	171.12 °

3つの酸素原子は、テルル原子との距離が約 2.656 Å となっており、テルル-酸素原子のファンデルワールス半径の和(3.58 Å)よりも短くなっていることが分かった。また O1-Te-C37、O2-Te-C1、O3-Te-C19 の結合角がいずれも 170°程であることから、酸素原子上の非共有電子対から Te-C の σ^* への相互作用、すなわち $n \rightarrow \sigma^*$ 相互作用が存在することが分かった。

2-4 各種テルロニウム塩の DFT 計算

理論計算ソフト Gaussian 09 を用いた DFT による構造最適化と、NBO 解析による Wiberg 結合指標、各原子の電荷分布の算出を行った（計算手法：B3LYP、基底関数：LANL2DZ）。

2-4-1 テルロニウム塩 56 [$\{\sigma-(\text{Me}_2\text{N})\text{C}_6\text{H}_4\}_3\text{Te}\][\text{PF}_6]$ の DFT 計算

X 線結晶構造解析で得られた座標を基に、テルロニウム塩 56 の構造最適化および NBO 解析を行った。構造については X 線結晶構造解析で得られた構造と良い一致を示した(Table 2-4-1-1)。

Natural population analysis 計算の結果、中心のテルル原子の正電荷は+1.65293 であり、形式的な+1 の正電荷を大きく超えた。中心テルル原子と窒素原子との間の Wiberg 結合指標は 0.0672 と小さい値を示し、テルル-窒素間でほとんど相互作用していないことがわかった。また、HOMO にテルル原子上の非共有電子対に相当する軌道が確認された(Figure 2-4-1-1~ 2-4-1-2)。

Table 2-4-1-1 結晶構造と DFT 計算の比較

	Te1-C (av.)	Te1-N (av.)	$\angle \text{C-Te1-C}$ (av.)
結晶構造	2.116 Å	2.908 Å	96.03 °
DFT 計算	2.139 Å	2.946 Å	95.17 °

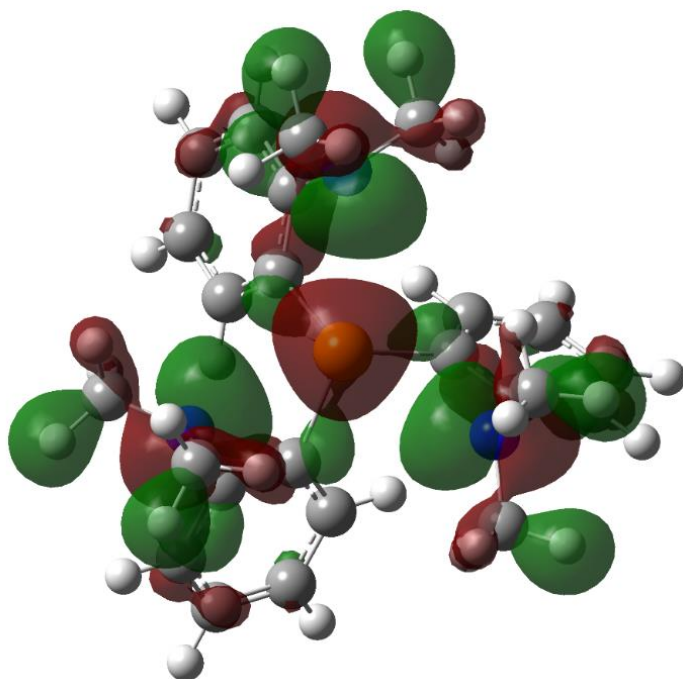


Figure 2-4-1-1 56 の HOMO 正面

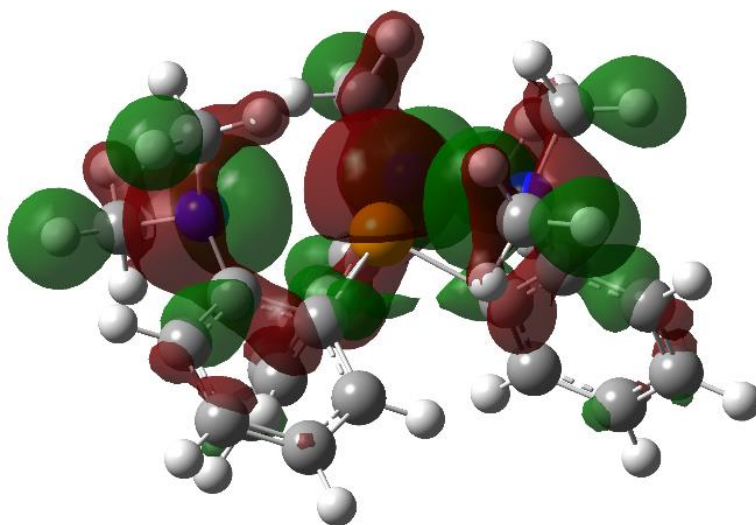


Figure 2-4-1-2 56 の HOMO 横面

2-4-2 テルロニウム塩 68 [*o*-(Ph₂P)C₆H₄}Te][X]の DFT 計算

テルロニウム塩 **68** の構造最適化および NBO 解析を行った。**68** は X 線結晶構造解析に至っていないため、構造最適化で得られた構造を Figure 2-4-2-1~2-4-2-3 に示した。擬 C₃ 対称の構造が計算結果で得られた。

Natural population analysis 計算の結果、中心のテルル原子の正電荷は+1.529 であり、テルロニウム塩 **56** と比較して 0.12 程低いものの、形式的な+1 の正電荷を大きく超えた。中心テルル原子とリン原子との間の Wiberg 結合指標は 0.0794 と小さい値を示し、テルル-リン間でほとんど相互作用していないことがわかった。また、HOMO にテルル原子上の非共有電子対に相当する軌道が確認された (Figure 2-4-2-4~2-4-2-5)。

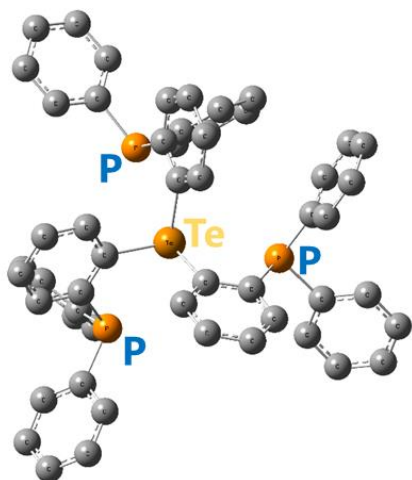


Figure 2-4-2-1 構造最適化で得られた **68** の構造-正面

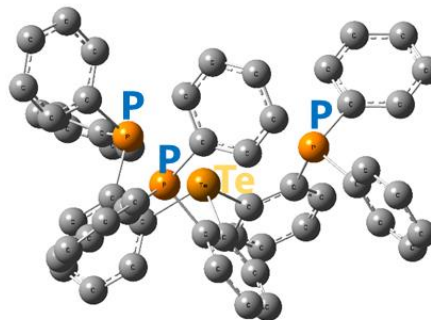


Figure 2-4-2-2 構造最適化で得られた **68** の構造-横面

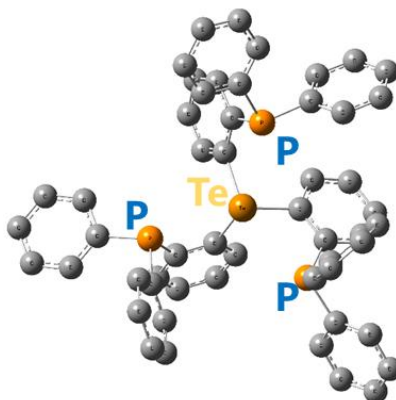


Figure 2-4-2-3 構造最適化で得られた **68** の構造-背面

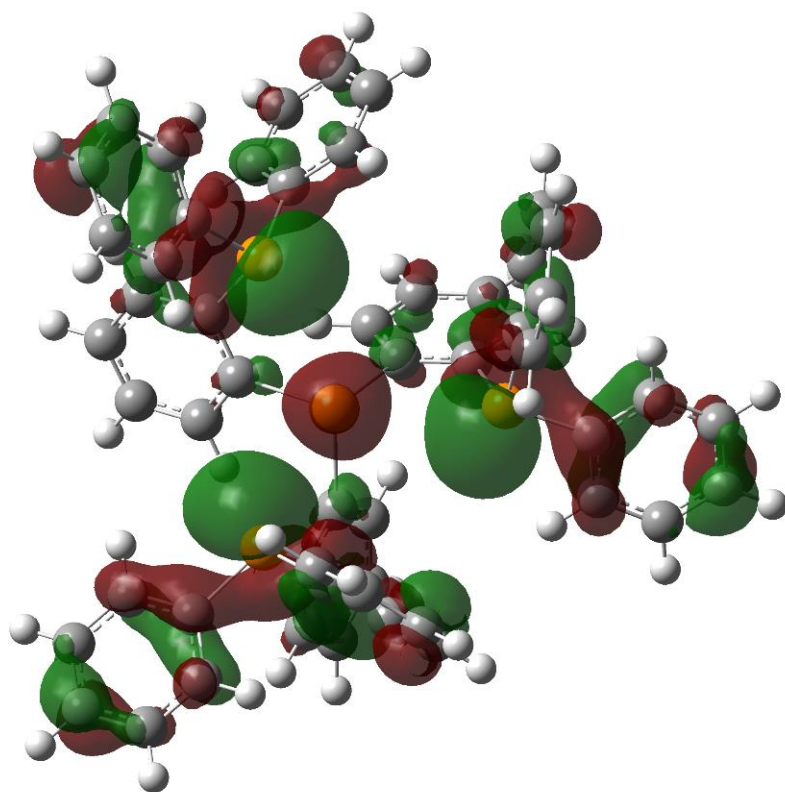


Figure 2-4-2-4 68 の HOMO 正面

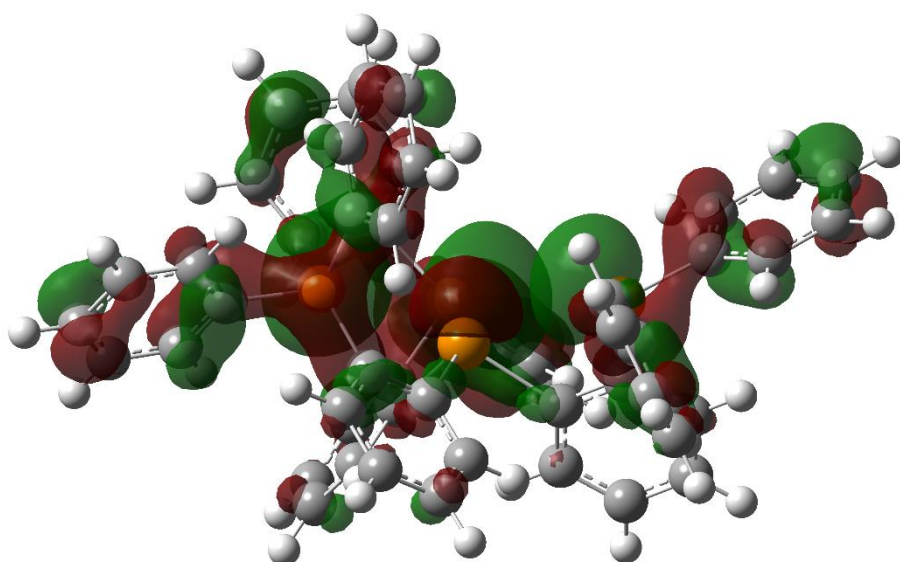


Figure 2-4-2-5 68 の HOMO 横面

2-4-3 テルロニウム塩 **80** [*o*-(Ph₂OP)C₆H₄]₃Te][PF₆]の DFT 計算

テルロニウム塩 **80** に関しては、X 線結晶構造解析で得られた座標を基に構造最適化を行い、良い一致を示した(Table 2-4-3-1)。また、酸素-テルル間の wiberg bond index は 0.1261 であり、HOMO-25 には酸素-テルル間の相互作用に相当する軌道の重なりが観測された(Figure 2-4-3-3)。またテルロニウム塩 **68** 同様、HOMO にテルル原子上の非共有電子対に相当する分子軌道が確認された(Figure 2-4-3-1~2-4-3-2)。また、中心テルルの正電荷は+1.82100 とテルロニウム塩 **68** よりも大きい正電荷を示した。

Table 2-4-3-1 結晶構造と DFT 算の比較

	∠C–Te1–C	Te1–O (av.)	∠O1–Te1– C37	∠O2–Te1– C1	∠O3–Te1– C19
結晶構造	94.47 °	2.656 Å	167.43 °	167.21 °	171.12 °
DFT 計算	93.11 °	2.583 Å	165.41 °	167.25 °	167.67 °

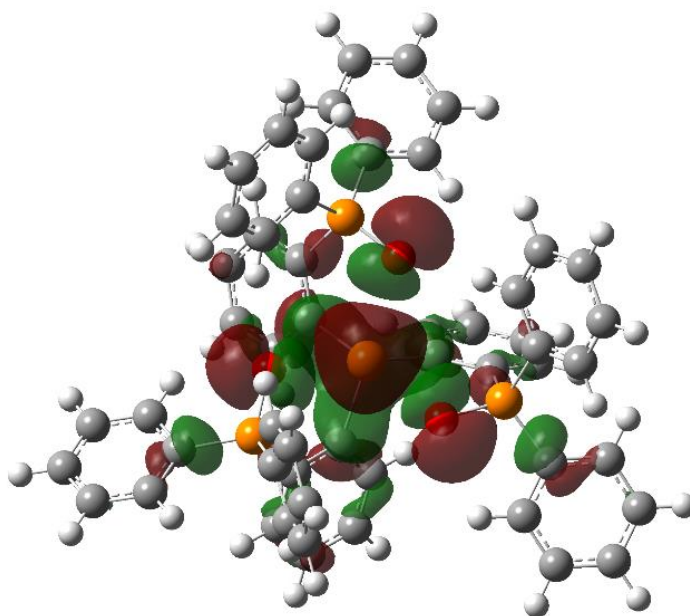


Figure 2-4-3-1 **80** の HOMO 正面

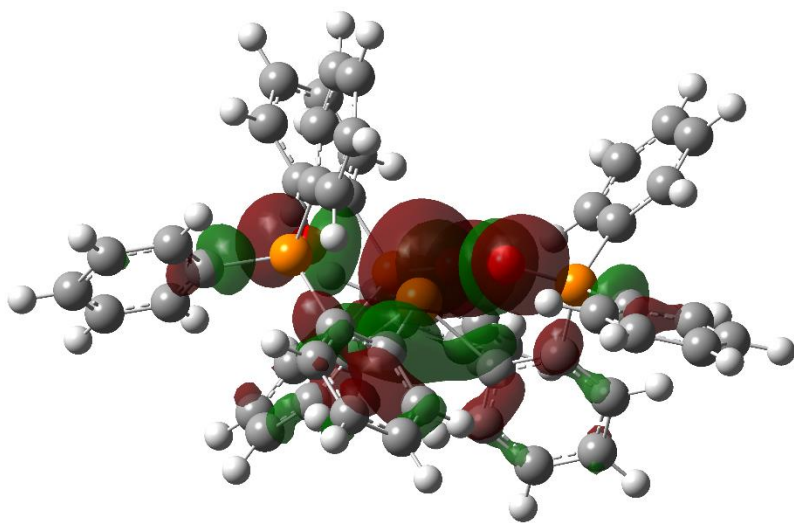


Figure 2-4-3-2 80 の HOMO 横面

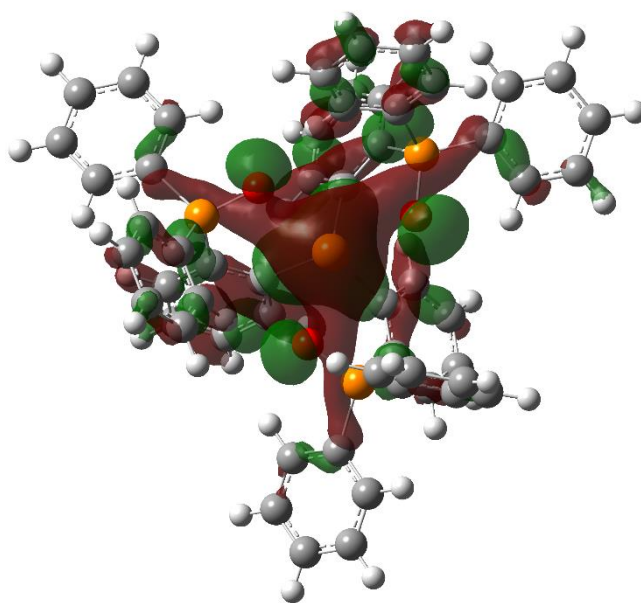


Figure 2-4-3-3 80 の HOMO-25 正面

2-5 まとめ

以上、三脚型四座配位子として見立てた三つの新規テルロニウム塩 **56**, **68**, **80** の合成・単離に成功した。特に **68** は、三脚型四座配位子としての報告数が多い置換基である *o*-(Ph₂P)C₆H₄ 基を三つ有するカルコゲノニウム塩として初めて合成に成功した。また、**68** の反応条件の最適化を行い、その結果、[溶媒:Et₂O, リチウム試薬 : *t*-BuLi]の組み合わせが最も効率良く **68** を合成できることがわかった。第三章では、合成したこれらテルロニウム塩の配位子としての配位能を検討するため、DFT 計算による目的錯体の構造最適化、および遷移金属との反応を試みた。

2-6 実験項

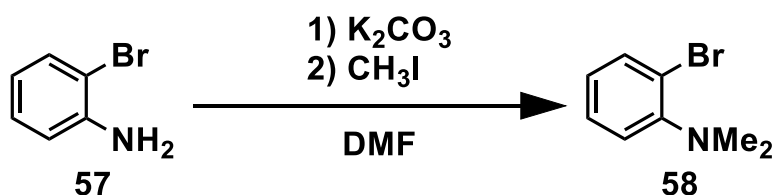
各種 NMR 測定には Bruker Avance III 500、質量分析測定には Bruker micrOTOF II、融点測定には Yanako MP-J3 融点測定器を用いた。反応混合物の精製には、日本分析工業社製リサイクル分取液体クロマトグラフィー LC-9210NEXT を用いた。低温反応には NESLAB 社製クライオクーラー CC-100II を用いて、冷エタノールバスを作製した。

試薬は、和光純薬工業株式会社、関東化学株式会社、東京化成工業株式会社、ナカライテスク株式会社、Aldrich Chemical Company, Inc. 製のものを用いた。

禁水反応の実験で用いた乾燥溶媒は、各種乾燥剤により乾燥、蒸留したものを、Et₂O, CH₂Cl₂ に関しては関東化学株式会社製の脱水溶媒を用いた。湿式カラムクロマトグラフィーの充填剤は、関東化学株式会社製の Silica gel 60N(球状、中性、粒子径 63~210 μm)を用いた。薄層カラムクロマトグラフィーは Merck 社の DC-Aluforien Kieselgel 60 F254 を用いた。

元素分析は、首都大学東京大学院理学研究科化学専攻有機元素分析室に依頼した。理論計算には Gaussian09 を用いた。

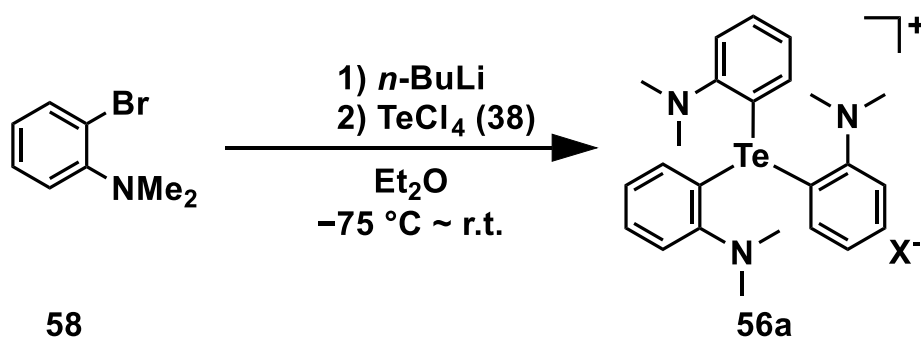
o-(Me₂N)C₆H₄Br **58** の合成^[1]



300 mL の三つ口リアクターに攪拌子、炭酸カリウム (24.0 g, 173.9 mmol) を入れ真空乾燥、アルゴン置換した。次に別の 200 mL リアクターに 2-ブロモアニリン **57** (10.0 g, 58 mmol) を入れて真空乾燥、アルゴン置換後に DMF を 40 mL 程入れた。これを、キャニュラーを用いて先ほどの 300 mL リアクターへ移し、DMF を 50 mL 追加で加えた。次にヨードメタン (9.5 mL, 149.5 mmol) を加え、約 80 h 攪拌した。ここでシリンジを用いて少量の反応溶液を NMR 管に分取し ^1H NMR 測定を行ったところ、モノメチル体のシグナルが確認されたため、ヨードメタンを追加で 1.5 mL 加えた。翌日、炭酸カリウムを自然ろ過にて取り除き、分液漏斗に移してから蒸留水を 100 mL 程加えて希釈した。その後ジエチルエーテルを加えて分液、有機層を抽出し、抽出した有機層を蒸留水と飽和食塩水にてよく洗浄し、無水硫酸ナトリウムを加え脱水した。24 h 後に自然ろ過し溶媒留去、真空乾燥後に ^1H NMR を測定した。

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 7.55 (dd, 1H), 7.26 (td, 1H), 7.09 (dd, 1H), 6.89 (m, 1H), 2.80 (s, 6H).

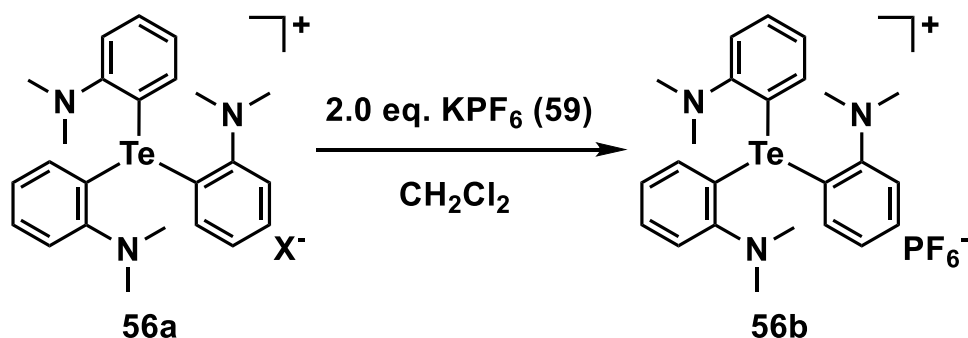
テルロニウム塩 **56a** [$\{o-(\text{Me}_2\text{N})\text{C}_6\text{H}_4\}_3\text{Te}][\text{X}]$ の合成



リアクターA に攪拌子、 $o-(\text{Me}_2\text{N})\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$ **58** (2.03 g, 10.1 mmol) を入れて真空乾燥、アルゴン置換を行ってから乾燥ジエチルエーテルを 30 mL 入れた。これを -70°C 下におき、 n -ブチルリチウム (1.57 M, 8.4 mL, 13.0 mmol) を滴下した。次にリアクターB に攪拌子を入れ、真空乾燥、アルゴン置換後にグローブボックス中で四塩化テルル (831.2 mg, 3.08 mmol) を測り取った。その後再び真空乾燥、アルゴン置換を行い、乾燥ジエチルエーテルを 30 mL 加えた。 n -ブチルリチウムを滴下してから 2 h 後、 -70°C 下でリアクターA の中身を、キャニュラーを通してリアクタ

一B へトランスファーした。色はカスタード色に変化した。冷却下で 2 h 攪拌後、室温に戻し終夜で攪拌した。翌日溶媒留去後にジエチルエーテル→トルエン→塩化メチレンの順で溶出操作を行い、各溶出液を溶媒留去し重量と ^1H NMR を測定した。その後分取液体クロマトグラフ精製を行った。

テルロニウム塩 **56** [$\{o-(\text{Me}_2\text{N})\text{C}_6\text{H}_4\}_3\text{Te}\][\text{Br}]$ の対アニオン交換



50 mL のリアクターにテルロニウム塩 **56** [$\{o-(\text{Me}_2\text{N})\text{C}_6\text{H}_4\}_3\text{Te}\][\text{Br}]$ (296 mg, 0.52 mmol) とヘキサフルオロリン酸カリウム **59** (96 mg, 0.52 mmol) を入れて真空乾燥、アルゴン置換を行った。その後、乾燥塩化メチレンを加えて約 80 h 攪拌した。その後、飽和食塩水を加え分液漏斗にて有機層を集め無水硫酸ナトリウムを適量加えて脱水した。約 24 h 後溶媒留去し、各種 NMR を測定した。

融点 : 209–210 °C

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 7.72 (td, $J = 7.9, 1.43$ Hz, 3H), 7.58 (dd, $J = 8.0, 0.9$ Hz, 3H), 7.35 (td, $J = 7.75, 1.3$ Hz, 3H), 2.72 (s, 18H).

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ 156.41, 134.75, 132.53, 129.90, 126.02, 123.84, 46.60.

^{19}F NMR (470 MHz, CDCl_3) δ -73.0 (relative to CF_3COOH).

^{31}P NMR (202 MHz, CDCl_3) δ -141.56 (relative to H_3PO_4).

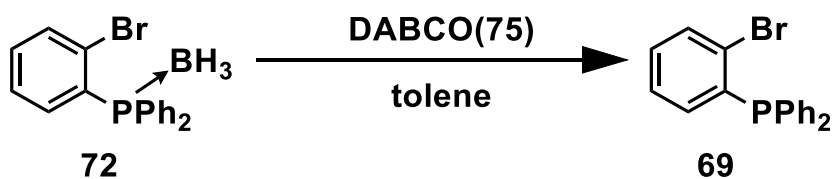
^{125}Te NMR (157 MHz, CDCl_3) δ 678.5 (relative to Me_2Te).

Anal. Calcd for $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{F}_6\text{N}_3\text{PTe}$: C, 45.53; H, 4.78; N, 6.64. Found: C, 45.40; H, 4.68; N, 6.53.

結晶学データは以下の通り。

Chemical Formula	C ₂₄ H ₃₀ F ₆ N ₃ PTe
Formula Mass	633.09
Crystal System	monoclinic
<i>a</i> (Å)	12.8364(13)
<i>b</i> (Å)	18.7010(17)
<i>c</i> (Å)	21.931(3)
<i>α</i> (deg)	90.0000
<i>β</i> (deg)	96.346(6)
<i>γ</i> (deg)	90.0000
Space Group	<i>I</i> 2/ <i>a</i>
<i>Z</i> value	8
<i>R</i> values	0.0223
<i>wR</i> values	0.0598

o-(Ph₂P)C₆H₄Br **69** の合成 (1)^[11]

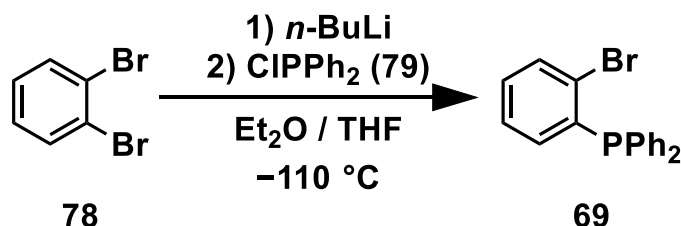


50 mL リアクターに攪拌子と *o*-(Ph₂PBH₃)C₆H₄Br(715 mg, 2,0 mmol)を入れ真空乾燥、アルゴン置換した。その後グローブボックス内にてジアザビスクロオクタン(715 mg, 6.4 mmol)を測り入れ、再び真空乾燥とアルゴン置換を行った。これに乾燥トルエンを加えて約 18 h 攪拌した。その後溶媒留去し生成物の ¹H, ³¹P NMR を測定した。

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 7.57–7.62 (m), 7.33–7.40 (m), 7.25–7.31 (m), 7.16–7.22 (m), 6.74–6.77 (m).

³¹P NMR (202 MHz, CDCl₃) δ –2.40 (relative to H₃PO₄).

o-(Ph₂P)C₆H₄Br **69** の合成 (2)^{[12],[13]}

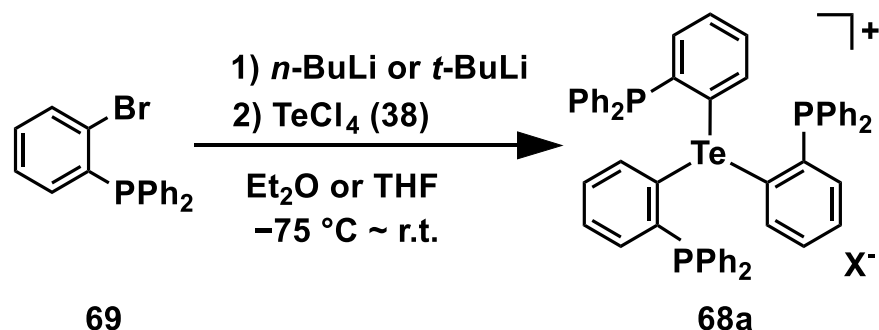


200 mL リアクターに攪拌子と 1,2-ジブロモベンゼン **78** (11.1 g, 47.1 mmol)を入れて、真空乾燥、アルゴン置換した。これに乾燥ジエチルエーテルと乾燥 THF を 100 mL ずつ測り入れた後、-110 °C 下に置きゆっくりと *n*-ブチルリチウム (1.57 M, 30 mL, 47.1 mmol)を加えた。このとき *n*-ブチルリチウムを半分ほど加えたあたりから白色混濁液となった。*n*-ブチルリチウムの滴下完了から 1 h 後、アルゴン置換下で 2 mL 程度の THF に溶かしておいたクロロジフェニルホスフィン **79** (8.5 mL, 47.6 mmol)を加えた。この時、溶液は赤褐色へと変色した。その後冷却下で攪拌を続け、1 h 後に常温に戻して終夜で 15 h 攪拌した。翌日、無色透明溶液へと色が変わり、少量の黄色の沈殿が生じていた。これに氷浴させた 100 mL の 飽和塩化アンモニウム水溶液を加え、分液漏斗を用いて有機層と水層を分けた。水層はジエチルエーテル 50 mL にて三回洗い、全ての有機層をまとめた。まとめた有機層に、水を除去するために Na₂SO₄ を適量入れ、3 h 後にろ過、溶媒留去した。その後 MeOH に溶解し再結晶を行った。析出した結晶を少量の MeOH にて洗った後 ¹H,³¹P NMR を測定した。

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 7.57–7.62 (m), 7.33–7.40 (m), 7.25–7.31 (m), 7.16–7.22 (m), 6.74–6.77 (m).

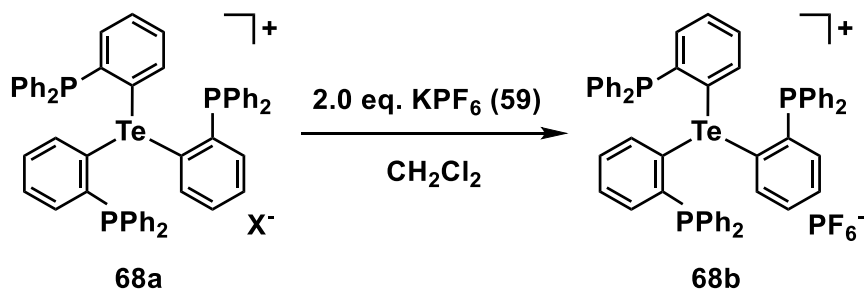
³¹P NMR (202 MHz, CDCl₃) δ -2.40 (relative to H₃PO₄).

テルロニウム塩 **68** [*o*-(Ph₂P)C₆H₄]₃Te][X] の合成



リアクターAに *o*-(Ph₂P)C₆H₄Br **69** (2.0 g, 5.9 mmol) と攪拌子を入れて真空乾燥、アルゴン置換し乾燥溶媒を加えた。これを -70 °C 下に置き、*t*-ブチルリチウム (1.57 M, 7.4 mL, 11.6 mmol) をゆっくり滴下した。次にリアクターBを真空乾燥、アルゴン置換し、グローブボックス中にて四塩化テルル (380 mg, 1.4 mmol) を測り入れた。その後再び真空乾燥、アルゴン置換をしてから乾燥ジエチルエーテルを加え、-70 °C 下に置いた。リアクターAに *t*-ブチルリチウムを滴下してから 2 h 後、キャニュラーを用いてリアクターAの中身をリアクターBにトランスファーした。これをさらに冷却下にて 1 h 放置した後、常温において 2 h 程放置した。その後、ジエチルエーテル→トルエン→塩化メチレンの順にて溶出操作を行った。塩化メチレン溶出分を溶媒留去、真空乾燥し、分取液体クロマトグラフによって更に精製を行った。

テルロニウム塩 **68** の対アニオン交換



アルゴン置換したリアクター内で、テルロニウム塩 **68a** (89 mg, 90 μmol) とヘキサフルオロリン酸カリウム **59** を乾燥塩化メチレンに溶解し約 10 h 攪拌した。

翌日、反応溶液に蒸留水を加え、分液漏斗にて有機層を集めた。集めた有機層に無水硫酸ナトリウムを入れ乾燥させ、溶媒を留去し各種 NMR を測定した。

融点 : 140–147 °C

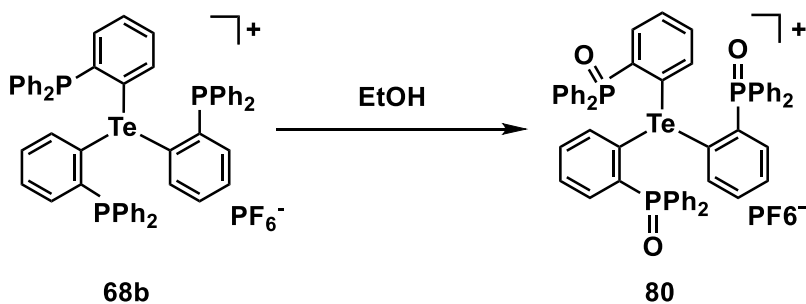
^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 7.68 (t, $J = 7.4$ Hz), 7.42–7.48 (m), 7.38 (t, $J = 7.3$ Hz), 7.32 (t, $J = 7.3$ Hz), 7.12 (t, $J = 7.9$ Hz), 6.90 (d, $J = 8.0$ Hz) .

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ 142.50 (s), 135.96 (s), 133.38–133.87 (m), 132.56 (s), 130.38 (s), 129.26–129.40 (m).

^{31}P NMR (202 MHz, CDCl_3) δ 1.30 (d, $J = 752.3$ Hz) (relative to H_3PO_4).

^{125}Te NMR (157 MHz, CDCl_3) δ 716.03 (q, $J = 752.3$ Hz) (relative to Me_2Te).

テルロニウム塩 **80** [$\{o\text{-(Ph}_2\text{OP)}\text{C}_6\text{H}_4\}_3\text{Te}\text{][PF}_6\text{]}$ の合成



テルロニウム塩 [$\{o\text{-(Ph}_2\text{P)}\text{C}_6\text{H}_4\}_3\text{Te}\text{][PF}_6\text{]}$ (5 mg, 5 μmol)に約 5 mL のエタノールを加え、熱をかけ溶解させた。その後数日間空気中におき溶媒をゆっくり蒸発させたところ、無色透明の結晶が析出した。析出した結晶を集め各種 NMR を測定した。

融点 : 284–285 °C

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 7.68–7.73 (m), 7.55–7.62 (m), 7.48–7.53 (m), 7.35–7.44 (m).

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ 136.94 (d, $J = 9.3$ Hz), 136.34 (d, $J = 12.1$ Hz), 134.61 (s), 134.12 (s), 133.9 (d, $J = 30.0$ Hz) , 133.19 (dd, $J = 6.8, 2.8$ Hz) , 132.57 (d, $J = 10.9$ Hz), 131.99 (d, $J = 10.0$ Hz), 131.24 (d, $J = 11.7$ Hz), 130.94 (s), 130.07 (d, $J = 9.1$ Hz), 129.14 (dd, $J = 12.8, 2.7$ Hz).

^{19}F NMR (470 MHz, CDCl_3) δ -73.40 (d, $J = 713.4$ Hz) (relative to CF_3COOH).

^{31}P NMR (202 MHz, CDCl_3) δ 36.73 (s), 144.21 (sept, $J = 711.5$ Hz) (relative to H_3PO_4).

^{125}Te NMR (157 MHz, CDCl_3) δ 787.8 (relative to Me_2Te).

Anal. Calcd for $\text{C}_{54}\text{H}_{42}\text{F}_6\text{O}_3\text{P}_4\text{Te}$: C, 58.73; H, 3.83; N, 0. Found: C, 58.41; H, 3.80; N, (0.04).

結晶学データは以下の通り。

Chemical Formula	$\text{C}_{54}\text{H}_{42}\text{O}_3\text{F}_6\text{P}_4\text{Te}$
Formula Mass	1056.42
Crystal System	triclinic
a (Å)	13.9724(4)
b (Å)	14.0451(4)
c (Å)	30.8823(13)
α (deg)	79.515(3)
β (deg)	85.556(3)
γ (deg)	63.004(2)
Space Group	$P\bar{1}$
Z value	4
R values	0.027
wR values	0.0770

2-7 参考文献

- [1] Lewis, R. S.; Wisthoff, M. F.; Grissmerson, J.; Chain, W. J. *Org. Lett.* **2014**, 16, 3832–3835.
- [2] Pearson, R. G. *J. Chem. Educ.* **1968**, 45 (9), 581.
- [3] Pearson, R. G. *J. Chem. Educ.* **1968**, 45 (10), 643
- [4] Dawson, J. W.; Venanzi, L. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 7229–7233.
- [4] H, Kameo.; S, Ishii.; H, Nakazawa. *Dalton Trans.* **2012**, 41, 8290-8296
- [5] H, Kameo.; S, Ishii.; H, Nakazawa. *Organometallics*. **2012**, 31, 2212.
- [6] H, Kameo.; S, Ishii.; H, Nakazawa. *Dalton Trans.* **2012**, 41, 8290-8296.
- [7] H, Kameo.; Hashimoto, H.; H, Nakazawa. *Organometallics*. **2012**, 31, 3155–3162.
- [8] Derrah, E. J.; Sircoglou, M.; Mercy, M.; Ladeira, S.; Bouhadir, G.; Miqueu, K.; Maron, L.; Bourissou, D. *Organometallics*. **2011**, 30, 657–660.
- [9] Courtemanche, M. A.; Larouche, J.; Legare, M.-A.; Bi, W.; Maron, L.; Fontaine, F. G.

- Organometallics*. **2013**, 32, 6804–6811.
- [10] Lin, T.-P.; Gabbai, F. P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 3864–3868.
- [11] Bayardon, J.; Laureano, J.; Diemer, V.; Dutartre, M.; Das, U.; Rousselin, Y.; Henry, J.-C.; Colobert, F.; Leroux, F. R.; Jugé, S. J. *Org. Chem.* **2012**, 77, 5759–5769;
- [12] Chen, B.-L.; Liu, L.; Zhong, X.-X.; Asiri, A. M.; Alamry, K. A.; Li, G.-H.; Li, F.-B.; Zhu, N.-Y.; Wong, W.-Y.; Qin, H.-M.; *J. Coord. Chem.* **2017**, 70, 3907–3919.
- [13] Luo, X.; Zhang, H.; Duan, H.; Liu, Q.; Zhu, L.; Zhang, T.; Lei, A. *Org. Lett.* **2007**, 9, 4571–4574.
- [14] Higginson, B. R.; McAuliffe, C. A.; Venanzi, L. M. *Inorg. Chim. Acta.* **1971**, 5, 37–40.
- [15] Jones, J. S.; Wade, C. R.; Yang, M.; Gabbai, F. P. *Dalton Trans.* **2017**, 46, 5598.

第三章 テルロニウム塩の配位能の検討

3-1 序論

第二章では、三脚型四座配位子として振る舞うと予想される *o*-(Ph₂P)C₆H₄ 基を分子内配位部位として有するテルロニウム塩の合成に成功した。第三章では、合成したテルロニウム塩が実際に金属原子に対して三脚型四座配位子として機能するのかを調べるため、DFT 計算によるシミュレーションおよび実際にテルロニウム塩と遷移金属の錯形成反応を行った。

3-2 テルロニウム—金属錯体の DFT 計算

3-2-1 目的金属錯体の構造設計

文献を参考に、目的とする金属錯体の構造を Figure 3-2-1-1 に定め、Gaussian による DFT 計算によって構造最適化、および振動計算にて基底状態で存在可能かどうかを調べた。目的とする金属錯体の構造は、報告されている三脚型四座配位子による金属錯体を参考に、18 電子則、TBP 構造を安定化する三脚型四座配位子の特性を考慮して定めた。

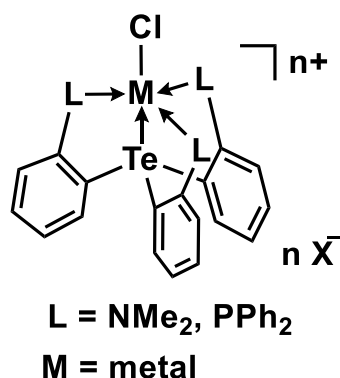


Figure 3-2-1-1 目的錯体の構造

3-2-2 テルロニウム塩 **56** $[\{o-(\text{Me}_2\text{N})\text{C}_6\text{H}_4\}_3\text{Te}][\text{PF}_6]$ を導入した金属錯体

テルロニウム塩 **56** を導入したイリジウム錯体について構造最適化を行った。計算の結果では、**56** は三脚型四座配位子として機能せず、三つの窒素原子のうち一つの窒素原子のみが金属原子に対して相互作用している構造が得られた (Figure 3-2-2-1~ Figure 3-2-2-4)。

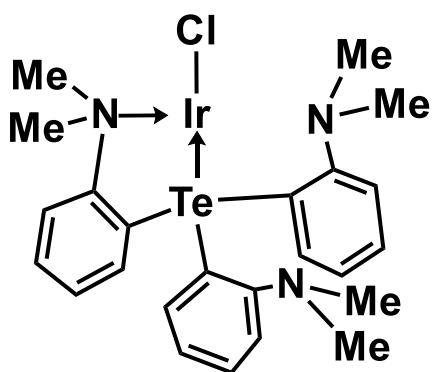


Figure 3-2-2-1 構造最適化で得られた構造

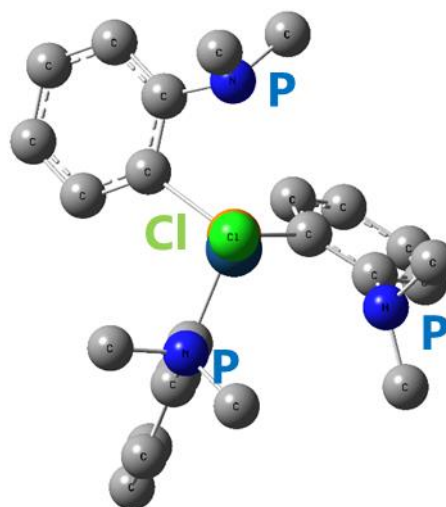


Figure 3-2-2-2 構造最適化で得られた構造-正面

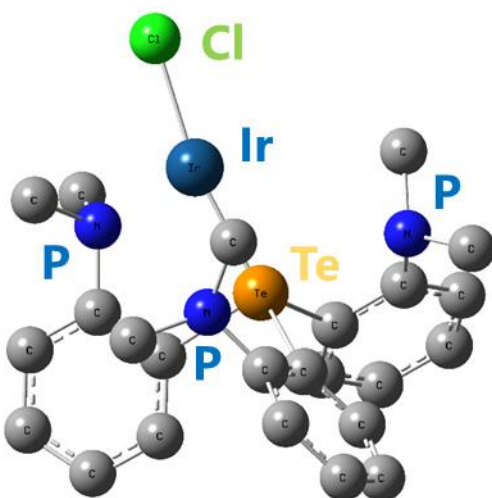


Figure 3-2-2-3 構造最適化で得られた構造-横面

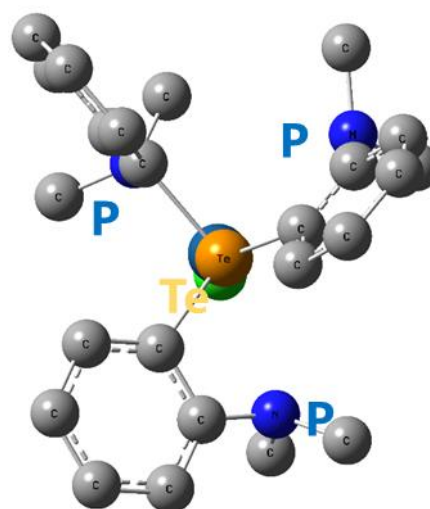


Figure 3-2-2-4 構造最適化で得られた構造-背面

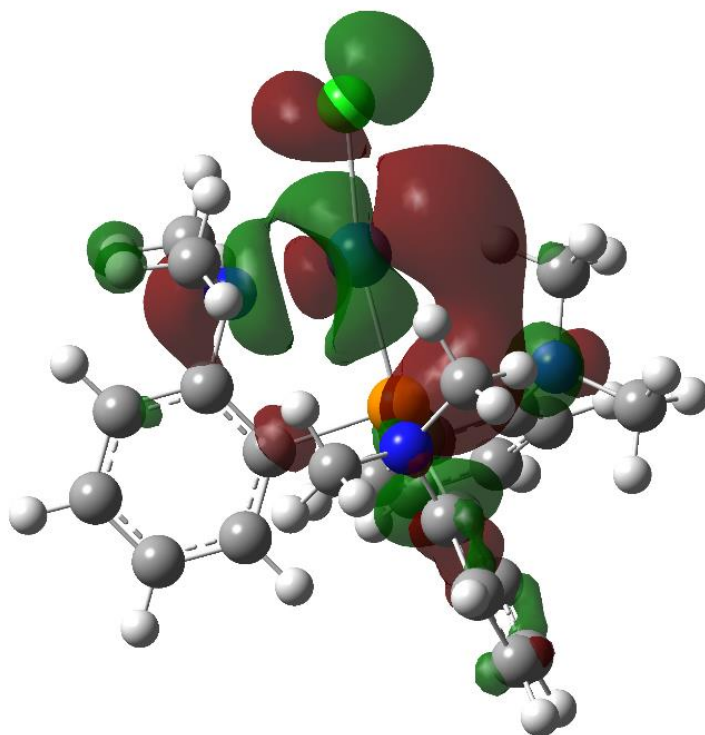


Figure 3-2-2-5 構造最適化で得られた構造
LUMO 横面

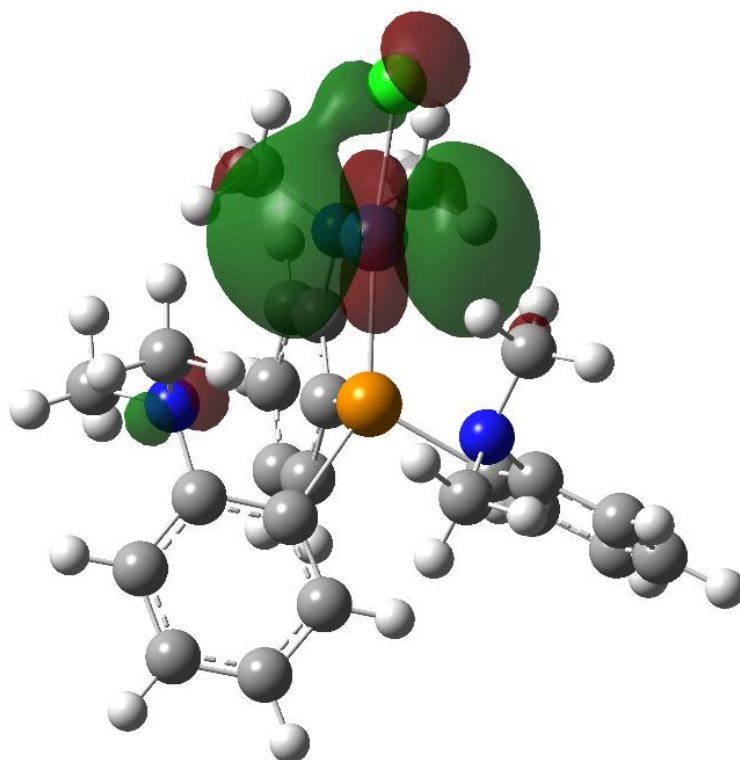


Figure 3-2-2-6 構造最適化で得られた構造
HOMO 横面

3-2-3 テルロニウム塩 68a[{o-(Ph₂P)C₆H₄}₃Te][X] を導入した金属錯体

テルロニウム塩 **68a** に遷移金属を導入した目的金属錯体 **81a~f** [MCl{o-(Ph₂P)C₆H₄}₃Te][X]_n (M = Co (a), Rh (b), Ir (c), Ni (d), Pd (e), Pt(f)) の構造最適化および振動計算を行った。計算結果を Table 3-2-3-1 目的錯体の構造最適化の結果に示す。Pd を除く Co, Rh, Ir, Ni, Pt の元素では、Figure 3-2-3-1 に示す目的の A タイプの錯体の構造に最適化され、虚振動は一つもなかった。Pd では A タイプの構造において虚振動を一つ有することが判明し、遷移状態であることがわかった。計算を繰り返した結果、Pd に関してはリン原子が三つのうち一つのリン原子が金属上から外れている B タイプの構造が安定であることがわかった。中心金属をイリジウムとした **81c** の構造最適化で得られた結果を Figure 3-2-3-2~3-2-3-4 に示す。

Table 3-2-3-1 目的錯体の構造最適化の結果

	Co	Rh	Ir	Ni	Pd	Pt
Complex name	81a	81b	81c	81d	81e	81f
Complex type	A	A	A	A	B	A
n	n = 1	n = 1	n = 1	n = 2	n = 2	n = 2

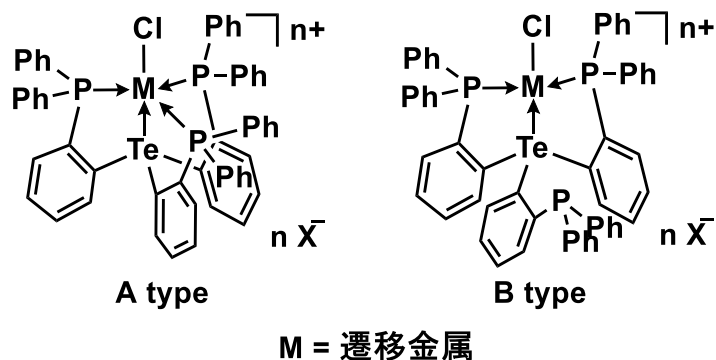


Figure 3-2-3-1 目的錯体の構造

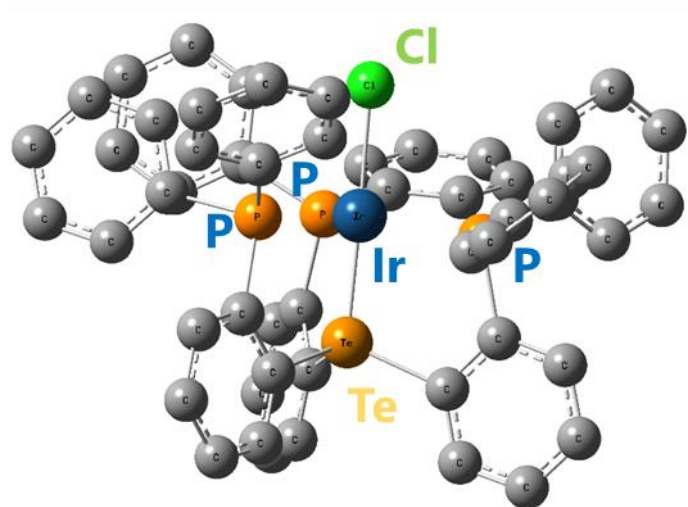


Figure 3-2-3-2 構造最適化で得られた構造 **81c** の構造-側面

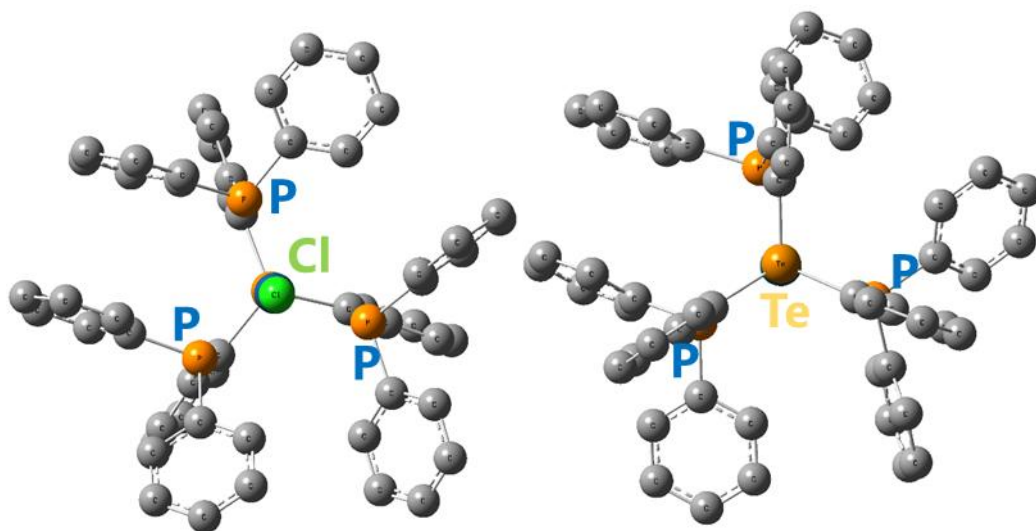


Figure 3-2-3-3 構造最適化で得られた
構造 **81c** の構造-正面

Figure 3-2-3-4 構造最適化で得られた
構造 **81c** の構造-背面

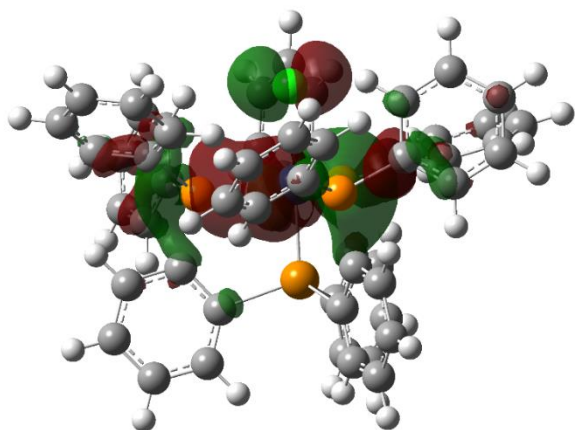


Figure 3-2-3-5 81c の
HOMO 側面

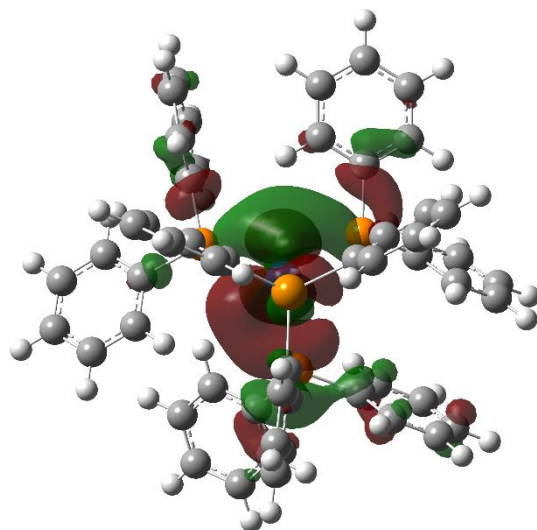


Figure 3-2-3-6 81c の
HOMO 背面

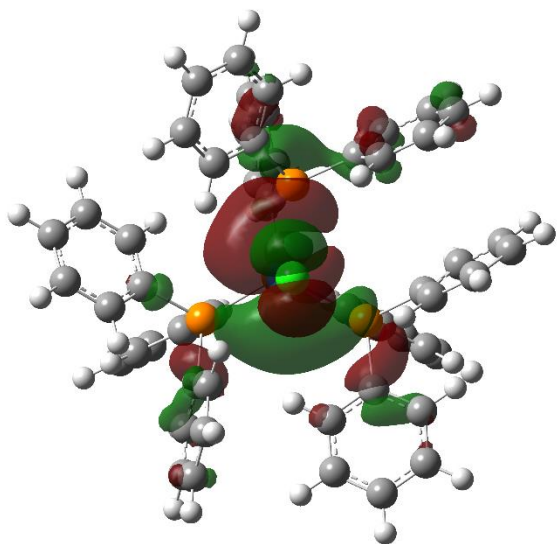


Figure 3-2-3-7 81c の
HOMO 正面

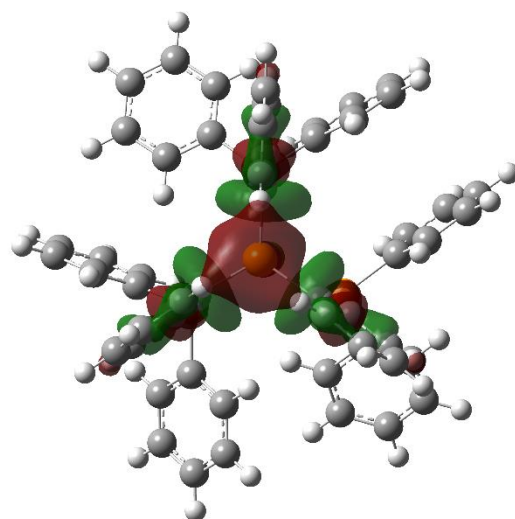


Figure 3-2-3-8 81c の
LUMO 背面

3-2-4 テルロニウム塩 80 [*o*-(Ph₂OP)C₆H₄)₃Te][PF₆]を導入した金属錯体

テルロニウム塩 80 [*o*-(Ph₂OP)C₆H₄)₃Te][PF₆]を導入した目的錯体[MCl{o-(Ph₂OP)C₆H₄)₃Te][X]_n (M = Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt) の構造最適化および振動計算を行った。計算結果では、三つのうち一つの酸素原子のみが金属原子に対して配位している構造が得られた。中心金属をイリジウムとして得られた結果を Figure 3-2-4-1~3-2-4-3 に示す。

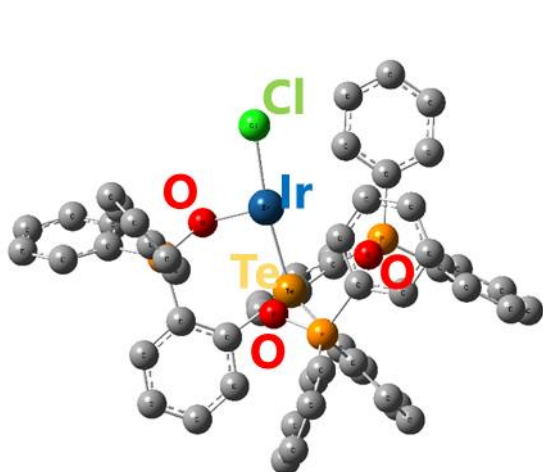


Figure 3-2-4-1 構造最適化で得られた
構造-側面

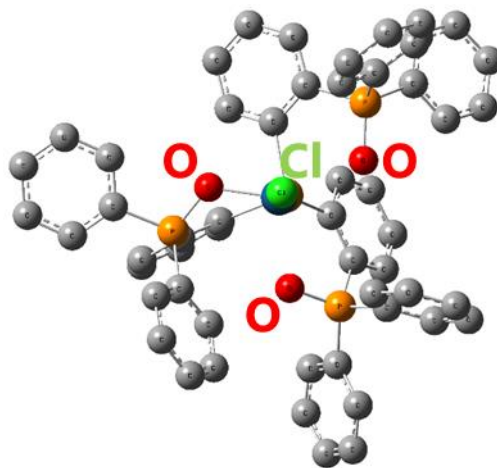


Figure 3-2-4-2 構造最適化で得られた
構造-正面

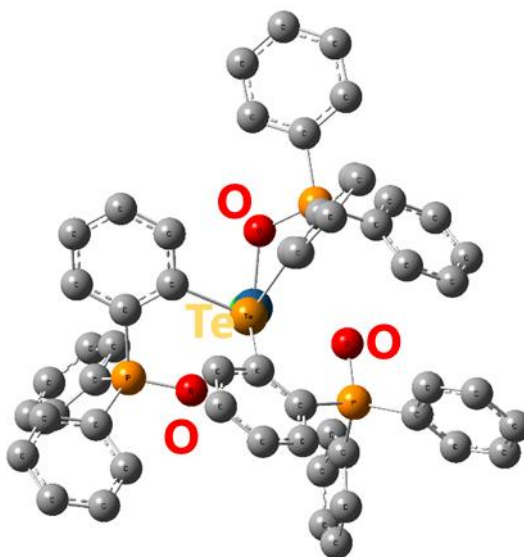


Figure 3-2-4-3 構造最適化で得られた
構造-背面

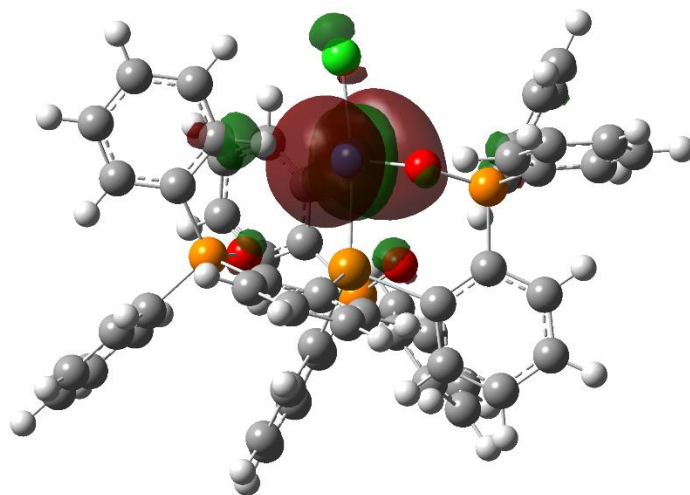


Figure 3-2-4-4 構造最適化で得られた構造
HOMO 側面

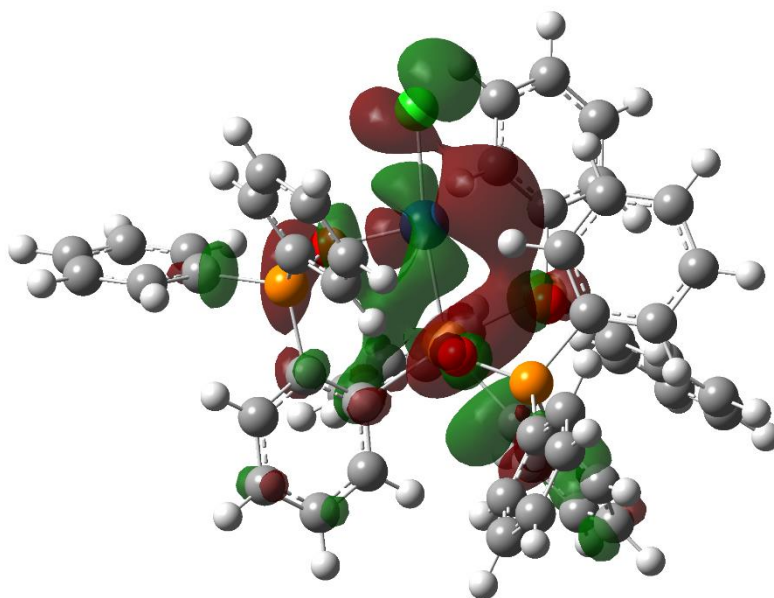


Figure 3-2-4-5 構造最適化で得られた構造
LUMO 側面

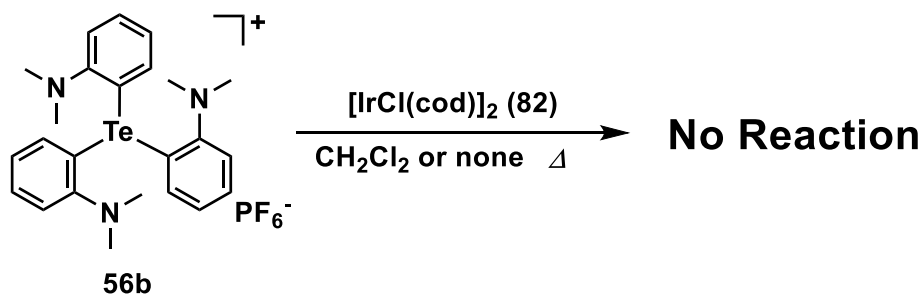
3-3 テルロニウム塩と遷移金属との反応

DFT 計算の結果と第一章に記述した三脚型四座配位子の反応例を参考に、実際に各種遷移金属試剤との反応を行った。

3-3-1 テルロニウム塩 **56b**[{*o*-(Me₂N)C₆H₄}₃Te][PF₆]とイリジウム錯体 **82** の反応

テルロニウム塩 **56b** とクロロ(1,5-シクロオクタジエン)イリジウム(I)ダイマー **82** の反応を試みた(Scheme 3-3-1-1)。まず、NMR 管を用いて重クロロホルム中、**56b** と **82** を混ぜ合わせてみたが、外見上反応溶液の変化は見られなかった。その後 ¹H NMR 測定を行ったが、原料と遷移金属試薬のシグナルのみを示し、反応は進行していないことが分かった。また、この溶液を油浴にて 55 °C まで加熱してみたが、¹H NMR スペクトルに変化は見られなかった。

次に、固体同士の反応である熱熔融反応を試みた。NMR 管に **56b** と **82** を入れ、油浴中にて約 150 °C までゆっくりと加熱した。その後同様に ¹H NMR を測定したが、やはり原料のみのスペクトルが得られ、反応は進行していないことが分かった。

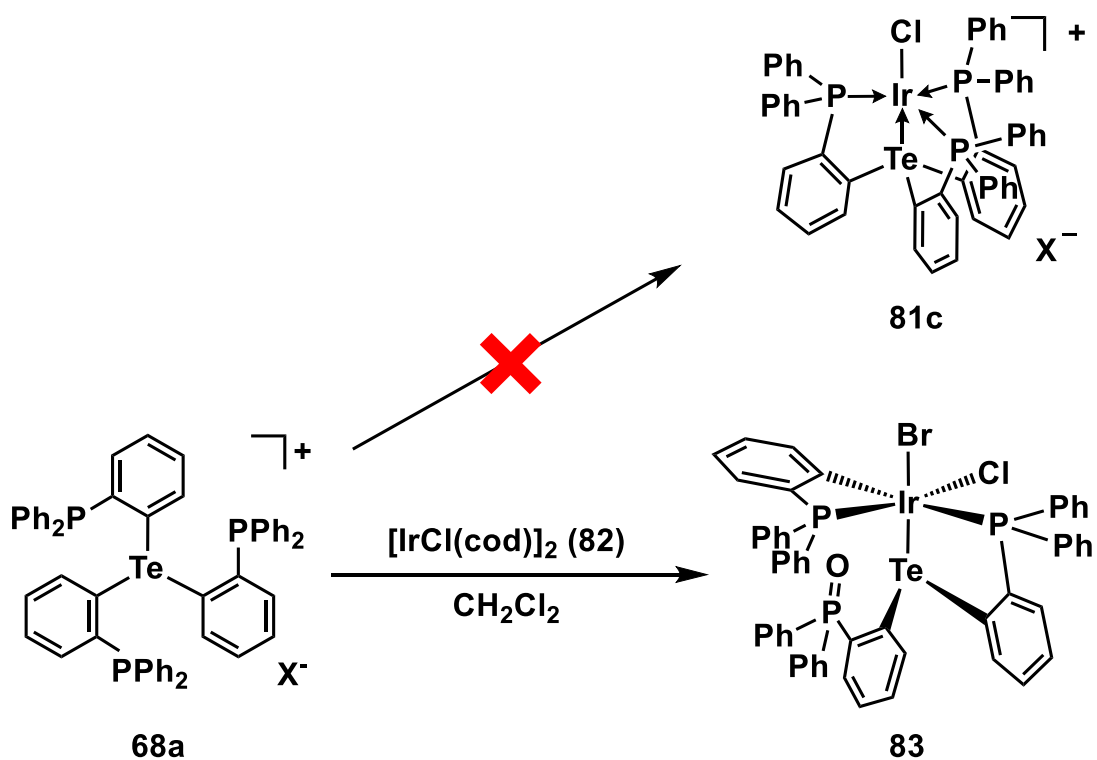


Scheme 3-3-1-1 テルロニウム塩 **56b** とイリジウム錯体 **82** の反応

3-3-2 テルロニウム塩 **68a** [*o*-(Ph₂P)C₆H₄Te][X]とイリジウム錯体 **82** の反応

テルロニウム塩 **68a** とクロロ(1,5-シクロオクタジエン)イリジウム(I)ダイマー **82** との反応を試みた(Scheme 3-3-2-1)。**68a** と **82** をアルゴン置換下で塩化メチレンに溶解し、室温下で攪拌したところ、反応溶液は赤黒い溶液から橙色に変化した。その後 ¹H NMR 測定を行ったところ、原料である **68a** のシグナルが消失し、新たなシグナルの検出が確認された。溶媒留去後、赤褐色の粗生成物が得られ、その後分取液体クロマトグラフにより精製を行った。精製した生成物については、各種 NMR にて同定を行った。¹H NMR 測定においては、非常に複雑なシグナルが得られ、テルル原子上の 3 つの置換基が非対称な形で存在することが示唆された。また ³¹P NMR においては、3 本のシグナルが非等価に観測された。

得られた生成物の構造を調べるため、アセトニトリルにて再結晶を試みたところ、黄色の単結晶を作製することに成功した。



Scheme 3-3-2-1 テルロニウム塩 **68a** とイリジウム錯体 **82** の反応

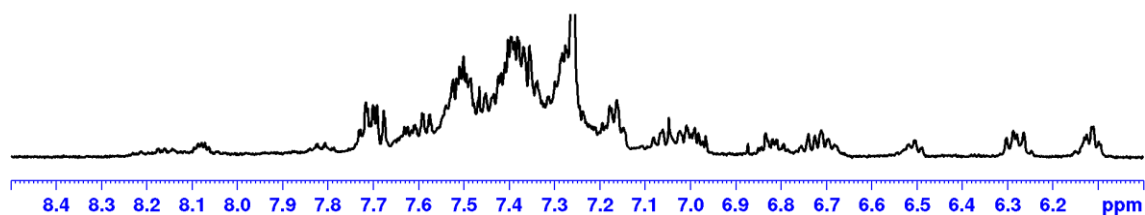


Figure 3-3-2-1 錯体 **83** の ^1H NMR(500 MHz, CDCl_3)

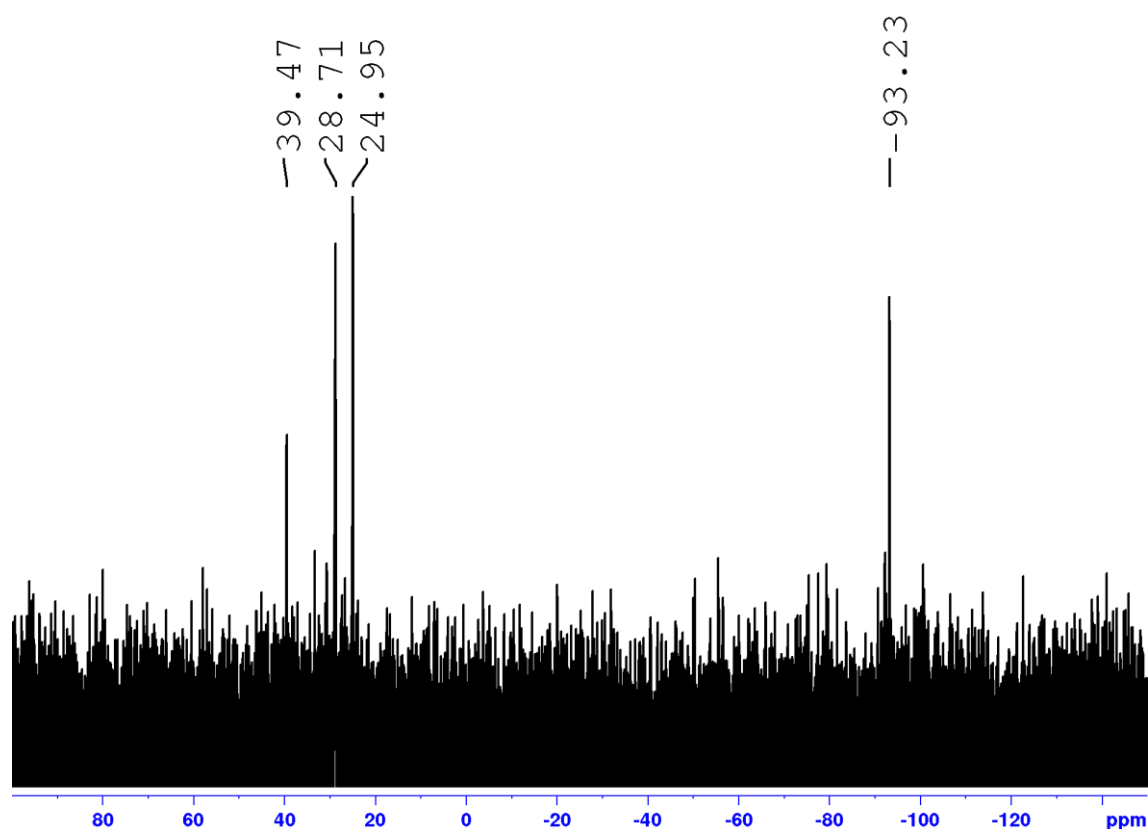


Figure 3-3-2-2 錯体 **83** の ^{31}P NMR(202 MHz, CDCl_3)

3-3-3 生成物の構造

X線結晶構造解析を行ったところ、分子内にテルル原子とイリジウム原子が内在した錯体 **83** であることが分かった。**83** の ORTEP 図を Figure 3-3-3-1 に示す。

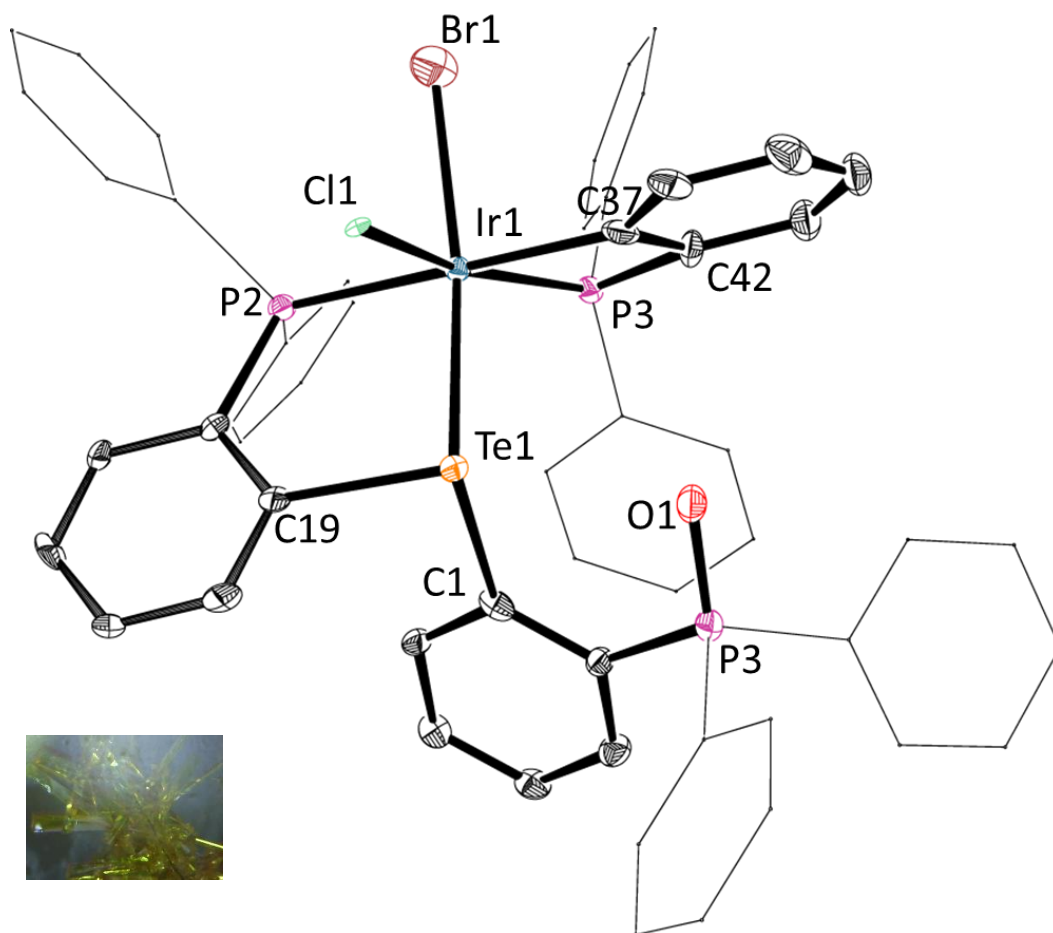


Figure 3-3-3-1 錯体 **83** の ORTEP 図

X 線結晶構造解析より得られた構造は、当初本研究で予想していた遷移金属錯体の構造とは異なり、テルロニウム塩のテルル原子上の *o*-(Ph₂P)C₆H₄ 基 1 つがイリジウム原子上に転移した錯体となっていることが分かった。結果、テルル原子上は 4 価から 2 価に還元され、逆にイリジウム原子は 1 価から 3 価に酸化されていた。イリジウム原子上は、転移してきた *o*-(Ph₂P)C₆H₄ 基の炭素、リン、また塩素、臭素の配位に加え、還元されたテルリドの非共有電子対からの配位を受けた 6 配位となっていた。イリジウム上の塩素はイリジウム錯体 **82** 由来、臭素はテルロニウム塩 **68a** の対アニオン由来だと考えられる。このことは、特定が困難であったテルロニウム塩 **68a** の対アニオンが臭化物イオン(Br⁻)であることを示唆している。また、イリジウム原子上には 4 員環と 5 員環がそれぞれ形成されており、キレート環形成に伴って、∠P3-Ir1-C37 が 67.23°、P2-Ir1-P3 が 110.40°、∠Br1-Ir1-Te1 が 165.17°と正八面体構造から歪みが生じていた (Table 3-3-3-1)。

テルル上に残った *o*-(Ph₂P)C₆H₄ 基の 1 つのホスフィン部位は、ホスフィンオキシドに酸化されており、その酸素原子は中心のテルル原子と近接し、Te1–O1 結合距離と結合角 ∠O1–Te1–C19 から酸素–テルル間の n(O)→σ*(Te–C)相互作用の存在が示唆された。結果、テルル原子上は酸素を含めた 4 配位と考えると、非共有電子対を含めて歪んだ三方両錘形になっていることが明らかとなった。

再結晶前の分取液体クロマトグラフ精製直後と比較すると、³¹P NMR スペクトルが全体的に低磁場シフトしたことから、再結晶操作中に何らかの原因でオキシド化が進行し、結晶性の高いオキシド体の単結晶が得られたものと考えている。

Table 3-3-3-1 錯体 **83** の結合角

∠Br1– Ir1–Te1	∠O1– Te1–C1	∠C1– Te1–C19	∠P2– Ir1–C37	∠C1– Ir1–P3	∠P3– Ir1–C37	∠Cl1– Ir1–C37	∠P2– Ir1–P3
165.17 °	161.92 °	90.26 °	177.51 °	160.94 °	67.23 °	93.71 °	110.40 °

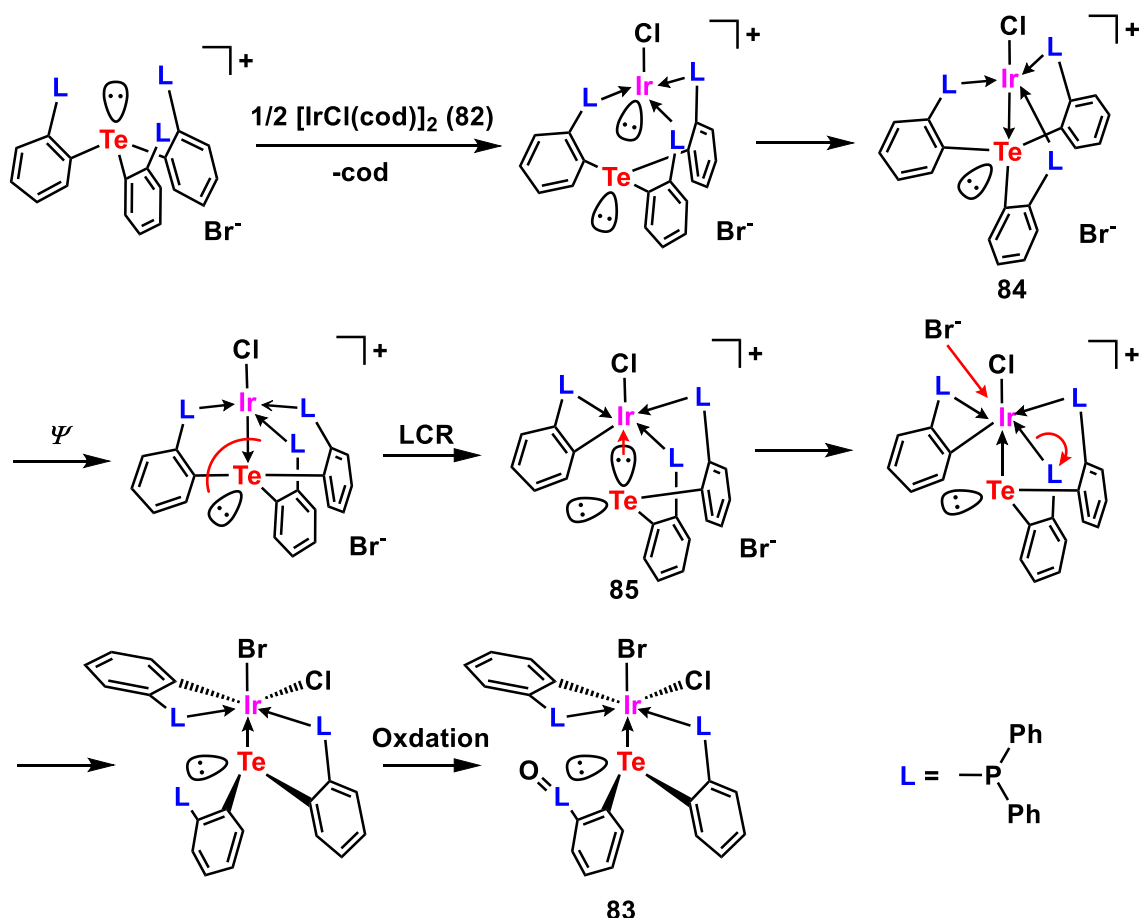
Table 3-3-3-2 錯体 **83** の結合長

Ir1–Te1	Ir1–P2	Ir1–P3	Te1–O1	Te1–C1	Te1–C19
2.567 Å	2.358 Å	2.299 Å	2.790 Å	2.165 Å	2.143 Å

錯体 **83** の生成の反応機構については、以下のように考察した。

まず、①配位子であるテルロニウム塩 **68a** の 3 つのホスフィン部位が一旦イリジウムに配位し、②本研究で目標としていた金属錯体 **81** を形成する場合と逆の面からイリジウムの非共有電子対がテルル原子上に配位した、Z 型錯体 **84** を形成する。この際イリジウムは 1 つのテルル–炭素結合のσ*軌道に相互作用し、非対称な 3 中心 4 電子結合を形成する。次に、③擬回転 (pseudorotation) によって電気陰性度の低いイリジウムはアピカル位からエカトリアル位へと移動する。その後、④テルル原子上に配位しているアピカル位の炭素原子とエカトリアル位に位置するイリジウム原子間でリガンドカップリング反応 (還元的脱離反応) が進行し、結果 *o*-(Ph₂P)C₆H₄ 基がイリジウム上に転位した化合物 **85** が生成する。最後に、⑤対アニオンである臭化物イオン (Br[–]) がイリジウム原子上を求核攻撃し、ホスフィン配位子が 1 つ脱離した後、そのホスフィン部位がホスフィンオキシドに酸化されることによって、錯体 **83** が生成したものと予想される。

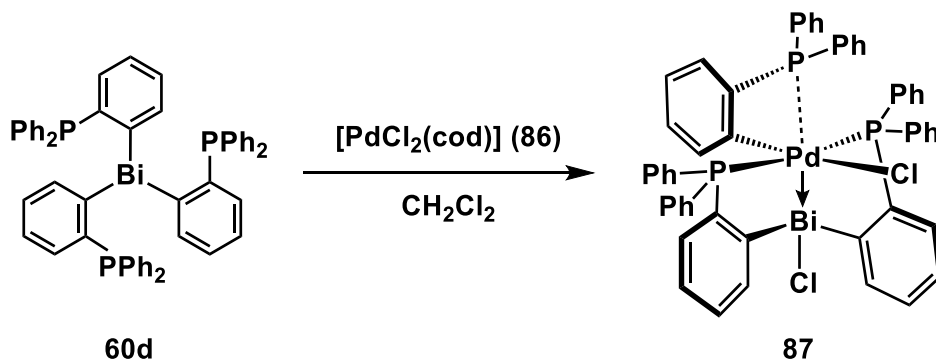
(Scheme 3-3-3-1)。



Scheme 3-3-3-1 予想される反応機構

イリジウム-テルル錯体 **84** は、テルロニウム塩 **68a** と類縁体であるビスムチン $\{o\text{-(Ph}_2\text{P)C}_6\text{H}_4\}_3\text{Bi}$ **60d** とジクロロ(1,5-シクロオクタジエン)パラジウム(II)**86** との反応生成物 **87** によく似ていることがわかった(Scheme 3-3-3-2)^[1]。錯体 **87** は、パラジウム上に $o\text{-(Ph}_2\text{P)C}_6\text{H}_4$ 基が 1 つビスマス原子上から移動しており、そのイブソ炭素と塩素原子が二つの X 型配位結合を形成している。またビスマス原子上には塩素原子との結合が新たに形成する。そのため、中心パラジウムは 2 価、ビスマスは 3 価と反応前と比較して価数の変化が生じていない。また、オキシド化されたホスフィン部位は存在せず、ビスマスを中心としたピンサー配位子として働いている。文献では、ビスムチンの中心ビスマス上の少なくとも 1 つの $o\text{-(Ph}_2\text{P)C}_6\text{H}_4$ 基が、Pd–Bi 間の塩素アニオンの交換に伴ってパラジウム原子上に移動したものと考察されている。3 配位ビスムチンは、塩素アニオンの攻撃を

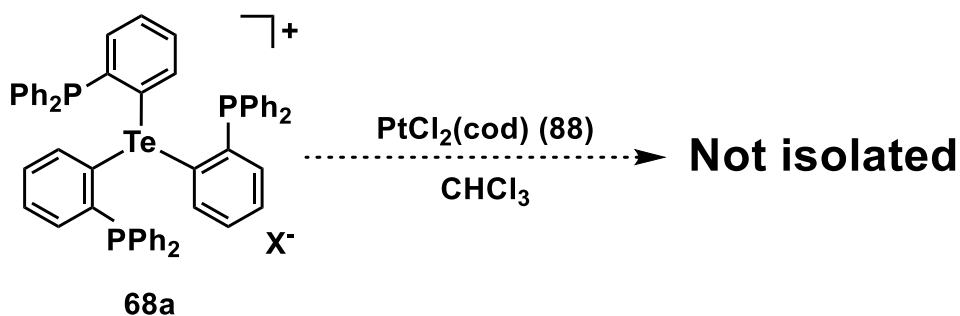
容易に受け、炭素配位子を排出することが度々見受けられることから、上記のような反応が進行したものと考えられる。一方、テルロニウム塩は、ハロゲンアニオンを対アニオンとして安定に共存することができるため、パラジウム原子上の塩素アニオンの移動からの反応機構は考えにくい。



Scheme 3-3-3-2 ビスモチン **60d** とパラジウム錯体 **86** の反応

3-3-4 テルロニウム塩 **68a** [*o*-(Ph₂P)C₆H₄]₂Te][X]と白金錯体 **88** の反応

テルロニウム塩 **68a** とジクロロ(1,5-シクロオクタジエン)白金(II)**88** の反応の反応を試みた(Scheme 3-3-4-1 テルロニウム塩 **68a** と白金錯体 **88** との反応)。生成物の ¹H NMR は複雑なシグナルを示した(Figure 3-3-4-2)。得られたシグナルパターンが、**68a** とイリジウム錯体 **82** との反応で得られた錯体 **83** に似ており、また ³¹P NMR においても **83** 同様のシグナルが確認されたことから、Scheme 3-3-2-1 と同様の反応が生じている可能性が高いと考えている。



Scheme 3-3-4-1 テルロニウム塩 **68a** と白金錯体 **88** との反応

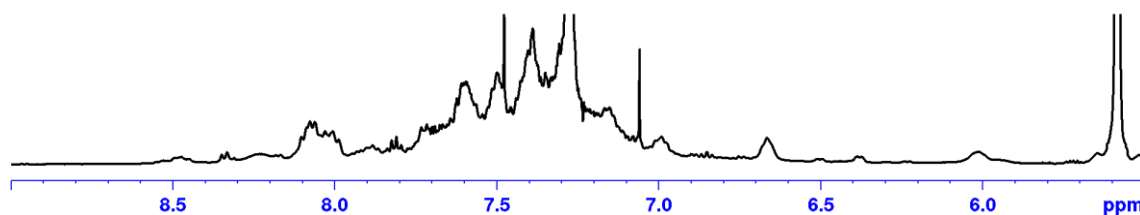


Figure 3-3-4-1 生成物の ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3)

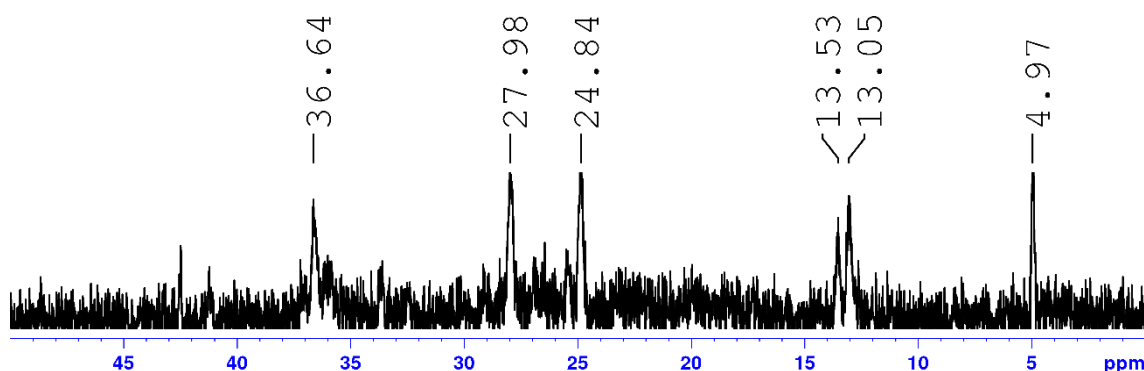
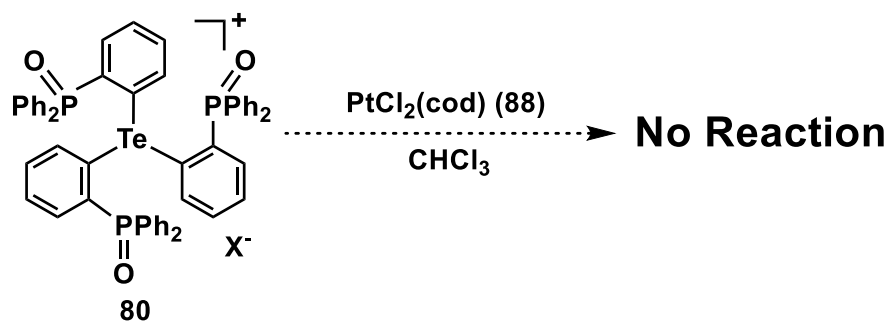


Figure 3-3-4-2 生成物の ^{31}P NMR (202 MHz, CDCl_3)

3-3-5 テルロニウム塩 **80** [$\{o\text{-(Ph}_2\text{OP)}\text{C}_6\text{H}_4\}\text{Te}[\text{X}]\}$ と白金錯体 **88** の反応

$o\text{-(Ph}_2\text{OP)}\text{C}_6\text{H}_4$ 基を 3 つ有するテルロニウム塩 **80** とジクロロ(1,5-シクロオクタジエン)白金(II)**88** の反応を試みた(Scheme 3-3-5-1)。まず、NMR 管中において、重クロロホルム中、**80** と **88** を混ぜ合わせてみたが、外見上の変化は見られなかった。その後 ^1H NMR 測定を行ったが、原料と遷移金属試薬のシグナルのみを示し、反応は進行していないことが分かった。また、この溶液を油浴にて 55°C まで加熱してみたが、 ^1H NMR スペクトルに変化は見られなかった。



Scheme 3-3-5-1 テルロニウム塩 **80** と白金錯体 **88** の反応

3-4 まとめ

以上、合成した三つのテルロニウム塩 **56**, **68**, **80** の配位子としての配位能を検討するため、理論計算によるシミュレーション結果を基に、各種遷移金属との反応を行った。結果、テルロニウム塩 **68** が、イリジウム錯体 **82** や白金錯体 **87** に対して高い反応性を示すことがわかった。**68** と **82** の反応生成物に関しては、各種 NMR および X 線結晶構造解析にて同定に成功した。しかし、得られた錯体 **84** は、当初の目的錯体 **81** の構造とは大きく異なり、テルロニウム部位がテルリドへと還元された構造を有していた。**84** は、ビスムチン **60d** とパラジウム錯体 **87** との反応生成物によく似ており、高周期元素を中心元素とした $\{o\text{-(Ph}_2\text{P)C}_6\text{H}_4\}_3\text{E}$ は、三脚型四座配位子として働く低周期元素化合物とは異なる挙動を示すことが明らかとなった。この結果を踏まえ、今後は他の遷移金属錯体に対してどのような挙動を示すのかを追求するとともに、テルロニウム塩のテルル原子による配位結合形成のために、新たなテルロニウム骨格を設計、構築していくことが求められる。

3-5 実験項

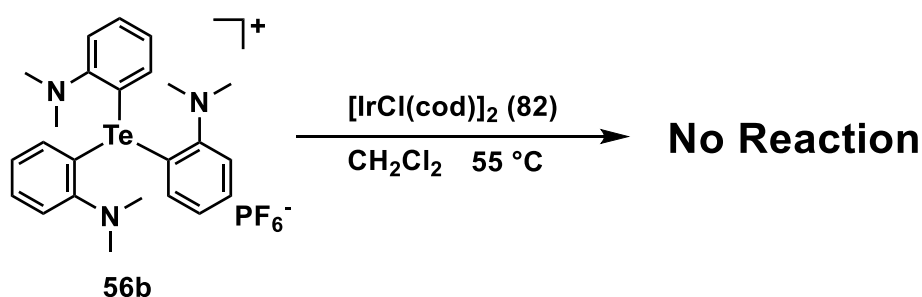
各種 NMR 測定には Bruker Avance III 500、質量分析測定には Bruker micrOTOF II、融点測定には Yanako MP-J3 融点測定器を用いた。反応混合物の精製には、日本分析工業社製リサイクル分取液体クロマトグラフィー LC-9210NEXT を用いた。低温反応には NESLAB 社製クライオクーラー CC-100II を用いて、冷エタノールバスを作製した。

試薬は、和光純薬工業株式会社、関東化学株式会社、東京化成工業株式会社、ナカライテスク株式会社、Aldrich Chemical Company, Inc. 製のものを用いた。

禁水反応の実験で用いた乾燥溶媒は、各種乾燥剤により乾燥、蒸留したものを、 Et_2O , CH_2Cl_2 に関しては関東化学株式会社製の脱水溶媒を用いた。湿式カラムクロマトグラフィーの充填剤は、関東化学株式会社製の Silica gel 60N(球状、中性、粒子径 63~210 μm)を用いた。薄層カラムクロマトグラフィーは Merck 社の DC-Aluforien Kieselgel 60 F254 を用いた。

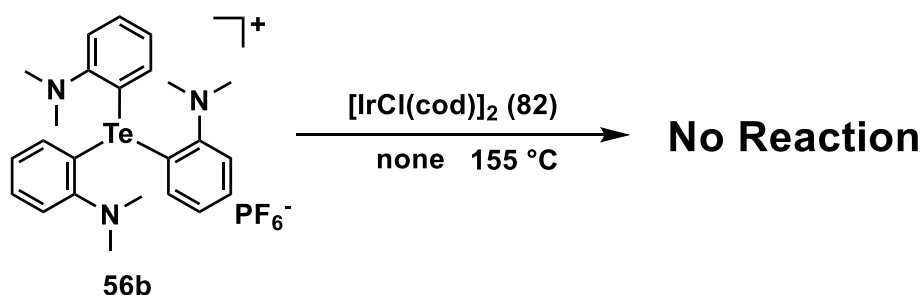
元素分析は、首都大学東京大学院理学研究科化学専攻有機元素分析室に依頼した。理論計算には Gaussian09 を用いた。

テルロニウム塩 **63b** [$\{o-(\text{Me}_2\text{N})\text{C}_6\text{H}_4\}_3\text{Te}\][\text{PF}_6]$ とクロロ(1,5-シクロオクタジエン)イリジウム(I)ダイマー**82** の溶液中での反応



NMR 管に **63b** (9.8 mg, $15.5\text{ }\mu\text{mol}$)を入れて真空乾燥、アルゴン置換した。その後、**82** (5 mg, $7.4\text{ }\mu\text{mol}$)をグローブボックス内にて測り入れ、 CDCl_3 を 0.5 mL ほど入れ、よく振った後に ^1H NMR を測定した。その後 $55\text{ }^\circ\text{C}$ の油浴にて 15 h ほど加熱したが、 ^1H NMR スペクトルに変化はなかった。

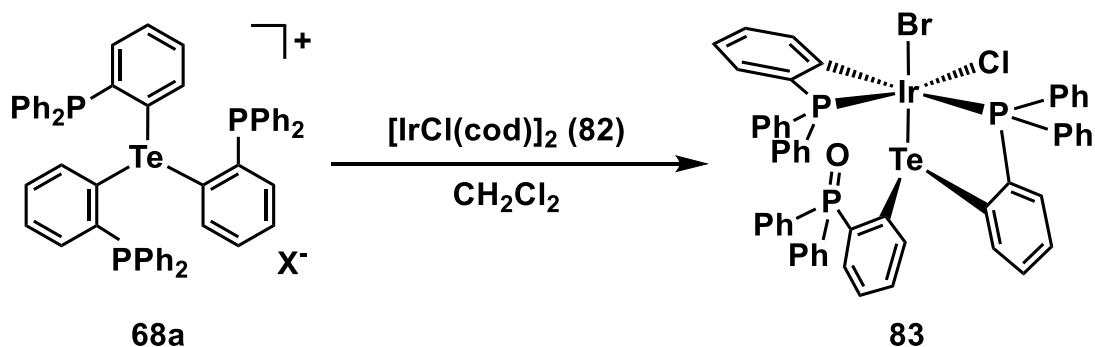
テルロニウム塩 **63b** [$\{o-(\text{Me}_2\text{N})\text{C}_6\text{H}_4\}_3\text{Te}\][\text{PF}_6]$ とクロロ(1,5-シクロオクタジエン)イリジウム(I)ダイマー**82** の熱溶融反応



マイクロチューブに **63b** (11.5 mg, $18.2\text{ }\mu\text{mol}$)を入れ真空乾燥、アルゴン置換した。これにグローブボックス内で **82** (6 mg, $8.9\text{ }\mu\text{mol}$)を測り入れ再びアルゴン置換した。その後 $100\text{ }^\circ\text{C}$ の油浴にて加熱したが見た目の変化が生じなかったため $155\text{ }^\circ\text{C}$ まで温度を上げ油浴を続けた。その後、サンプルの色が黒く変化したので重クロロホルムにて ^1H NMR を測定したが、変化は確認されなかった。

テルロニウム塩 **68a** [$\{o-(\text{Ph}_2\text{P})\text{C}_6\text{H}_4\}_3\text{Te}\][\text{X}]$ とクロロ(1,5-シクロオクタジエン)

イリジウム(I)ダイマー**82** の反応



30 mL のリアクターに攪拌子、**68a** (97 mg, 102 μmol)を入れ真空乾燥、アルゴン置換した。次に、グローブボックス内にて **82** (35 mg, 52 μmol)を測り入れ、再び真空乾燥、アルゴン置換した。その後、乾燥塩化メチレン 20 mL を入れて 2 h 攪拌した。溶媒を入れた直後は赤黒い色だったが、最終的にオレンジ色の溶液へと変化した。これを真空乾燥にて溶媒を留去し、分取液体クロマトグラフにて精製した。その後、アセトニトリルにて再結晶を行い、生成した単結晶を用いて X 線結晶構造解析、各種 NMR を測定した。

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 6.08–6.16 (m), 6.24–6.31 (m), 6.47–6.56 (m), 6.65–6.77 (m), 6.78–6.86 (m), 6.95–7.11 (m), 7.14–7.84 (m), 8.03–8.25 (m).

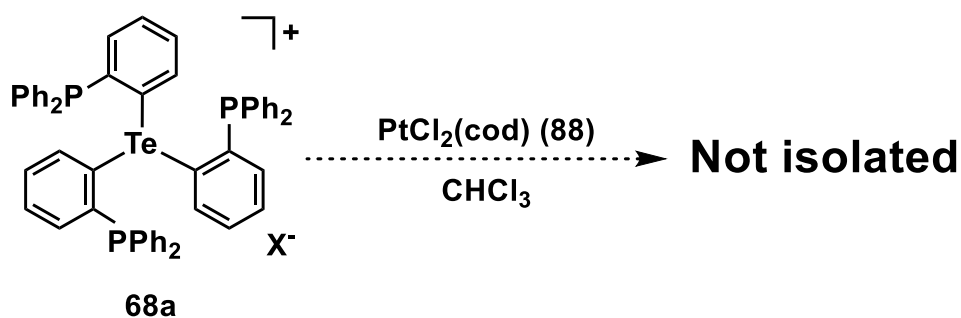
^{31}P NMR (202 MHz, CDCl_3) δ 39.62(s), 28.71(s), 24.95(s), 93.23(s) (relative to H_3PO_4).

結晶学データは以下の通り。

Chemical Formula	$\text{C}_{58}\text{H}_{48}\text{OBrClIrN}_2\text{OP}_3\text{Te}$
Formula Mass	1235.02
Crystal System	Orthorhombic
a (Å)	10.8415(9)
b (Å)	19.1202(17)
c (Å)	24.632(2)
α (deg)	90.0000
β (deg)	90.0000
γ (deg)	90.0000
Space Group	$P 2_1 2_1 2_1$

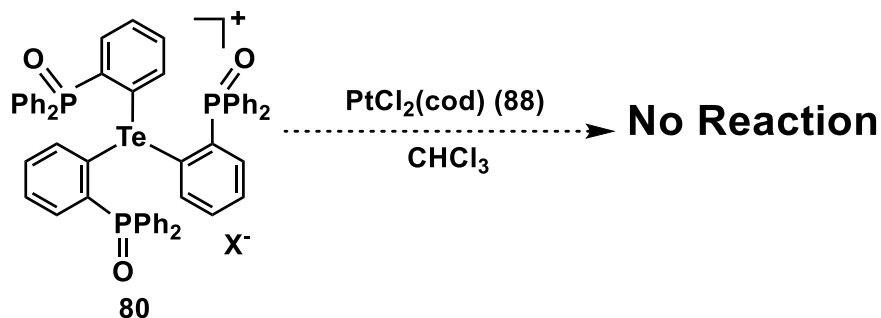
<i>Z</i> value	4
<i>R</i> values	0.0236
<i>wR</i> values	0.0487

テルロニウム塩 **68a** [*o*-(Ph₂P)C₆H₄]₃Te][X] とジクロロ(1,5-シクロオクタジエン)白金(II)**88** の反応



NMR 管に **68a** (15 mg, 15.8 μmol) を入れ真空乾燥、アルゴン置換した。その後グローブボックス内にて **88** (10 mg, 26.2 μmol) を測り入れ、再度真空乾燥とアルゴン置換を行った。そこに、シリンジを用いて乾燥 CDCl₃ を加えた。色の変化は起きず、投入した直後はジクロロ(1,5-シクロオクタジエン)白金(II)**88** の溶け残りが少し残っていた。30 min ほど超音波にかけたところ全て溶けきったため ¹H NMR と ³¹P NMR を測定した。このサンプルを約 10 h 室温にて放置したところ、白色の沈殿が析出してきた。

テルロニウム塩 **80** [*o*-(Ph₂OP)C₆H₄]₃Te][PF₆] とジクロロ(1,5-シクロオクタジエン)白金(II)**88** の反応



NMR 管に **80** (10 mg, 9.1 μmol) 入れ真空乾燥、アルゴン置換した。その後グローブボックス内にて **88** (6 mg, 16.0 μmol) を測り入れ、再度真空乾燥とアルゴン置換を行った。そこに、シリンジを用いて乾燥 CDCl_3 を加えた。色の変化は起きず、30 min ほど超音波にかけたが、少量の溶け残りが残ったままであった。その後 ^1H NMR を測定した。原料のシグナルが残ったままで変化が見られなかったため、10 h ほど 55 $^\circ\text{C}$ の油浴を行い、その後再び ^1H NMR を測定したが原料のシグナルが確認され、変化は生じていなかった。

3-6 参考文献

- [1] T.-P. Lin.; I.-S. Ke.; F. P. Gabbaï. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 4985–4988,

総括

本修士論文研究では、高周期典型元素化学の発展を目指し、未知であるテルロニウム塩内のテルル原子による配位結合形成を目標とした。この目標を達成するため、分子内配位部位を有する配位子をテルル上に導入し、三脚型四座配位子として見立てたテルロニウム塩を設計、合成した。最終的に、合成したテルロニウム塩は、DFT 計算ならびに遷移金属との反応において配位能の検討を行った。

第二章では、 -NMe_2 を分子内配位部位(L)として導入したテルロニウム塩 **56** と、 -PPh_2 を分子内配位部位(L)として導入したテルロニウム塩 **68** の合成を行った。いずれも、用意した $o\text{-(L)C}_6\text{H}_4\text{Br}$ のハロゲン部位を、有機リチウム試薬を用いてリチオ化し、得られたリチオ体 $o\text{-(L)C}_6\text{H}_4\text{Li}$ を四塩化テルルと反応させることでテルロニウム塩 **56**, **68** の合成を行った。

結果、テルロニウム塩 **56** とテルロニウム塩 **68** の合成に成功した。テルロニウム塩 **68** の合成に関しては、溶媒や有機リチウム試薬の種類、試薬の当量によって結果が大きく左右されたため、最適な反応条件を模索した。結果、最終的に *t*-ブチルリチウム 2.0 当量、四塩化テルル 0.23 当量、無水ジエチルエーテル溶媒の組み合わせが最適な条件であることが判明した。また、テルロニウム塩 **68** はアルコールに対して不安定性を示し、特にエタノールへの溶解によって三つのホスフィン部位がオキシド化されたテルロニウム塩 **80** を生成することがわかった。また、合成したこれらテルロニウム塩 **56**, **68**, **80** の DFT 計算による構造最適化および NBO 解析により、いずれのテルロニウム塩においても HOMO にテルル原子上の非共有電子対に相当する軌道が確認された。

第三章では、第二章での DFT 計算に加え、目的とする遷移金属錯体の構造最適化および NBO 解析を行い、その結果をまとめた。DFT 計算で得られた結果と既報の三脚型四座配位子の金属導入例を参考に、テルロニウム塩と遷移金属錯体の反応を行った。結果、テルロニウム塩 **68** がクロロ(1,5-シクロオクタジエン)イリジウム(I)ダイマー**82** と反応し、錯体 **84** を生成した。錯体 **84** の構造は、テルロニウム部位がテルリドへと還元されており、目的としていた構造ではなかった。しかし、これら反応のメカニズムの解明が、目的とするテルロニウム塩のテルル原子による配位結合形成のための鍵となるだろう。

謝辞

末筆ながら、本研究を進めていくにあたり、佐藤総一准教授から数多くの御指導、御助言、叱咤激励を賜りました。また、研究だけに留まらず、様々なことをご教授いただきました。心から深く感謝の意を表します。

また、様々な実験器具を貸して下さった本学杉浦健一教授を始め、本研究を進めるにあたってサポートして頂いた先生方に深く感謝いたします。

また、研究室を共に過ごした先輩と後輩に御礼申し上げます。博士後期課程の坂部先輩は、本研究室を選んだきっかけとなった先輩です。研究室生活において、とても多くのことをご教授いただきました。昨年卒業された前田航太先輩は、私が4年次の際の唯一の先輩でした。実験のやり方だけでなく様々なことを教えてくださると共に、私のことを常に気にかけて、サポートしてくださりました。唯一の後輩である伊藤大地君は、私の買い物に付き合ってくれたり、話相手になってくれたりと、とても信頼していた後輩です。是非、来年に入ってくる4年生のことを支えてあげてほしいと思います。以上、3名の先輩と後輩に心から深く感謝いたします。

最後に、研究室生活を様々な面で支えて下さった関係者の皆様、そして家族に心から感謝いたします。